J. Phys. Chem. USSR.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

SOCIETY of GLASS TECHNOLOGY
REFERENCE LIBRARY
SHEFFIELD

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXV

ВЫПУСК 2 ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1961

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора: С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, 9/10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АДСОРБАТ — АДСОРБЕНТ И АДСОРБАТ — АДСОРБАТ В МОНОСЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ*

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ И АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

А. В. Киселев

Адсорбция на поверхности твердых тел играет важную роль в процессах адсорбционного разделения и взаимодействия высокодисперсных тел с различными средами, например, наполнителей с полимерами, а также как первая ступень в цепи более сложных явлений, например в гетерогенном катализе. Эта отрасль физической химии насчитывает почти 200 лет. Однако до последнего времени ее настоящим несчастьем остается преимущественно качественный характер описания адсорбционных свойств систем твердое тело — газ или жидкость.

Если свойства поверхности жидкости можно выразить абсолютными величинами, например поверхностным натяжением, целиком определяемым температурой, природой и концентрацией компонентов, то свойства поверхности твердых тел выразить таким образом в большинстве случаев мы еще не можем. Именно поэтому в справочниках физико-химических величин нет раздела «Адсорбция». Такое положение представляет главный тормоз в развитии теории адсорбции, ибо количественная теория стремится вычислить абсолютные величины. Качественный характер науки об адсорбции продолжает питать множество эмпирических теорий, которые, как, например, теория Поляни, при всей их полезности для систематики материала, никогда не смогут ответить на вопрос о том, почему адсорбционные свойства данной системы адсорбат—адсорбент именно такие, какие дают измерения.

Вместе с тем свойства единицы поверхности твердого тела, свойства грани кристалла определенного индекса или свойства поверхности многих аморфных тел определенного состава должны быть столь же воспроизводимыми и выражаться столь же четкими константами, как и свойства поверхности жидкостей. Таким образом, важнейшая задача состоит прежде всего в экспериментальном определении свойств единицы поверхности твердых тел, в частности, их адсорбционных свойств, что позволит выразить эти свойства абсолютными величинами. Эти абсолютные величины должны быть воспроизводимыми в любой достаточно оборудованной лаборатории. Переход к этим абсолютным величинам позволит выдвинуть на первый план зависимость адсорбционных свойств от природы системы адсорбат—адсорбент, т. е. химию поверхности [1].

Последнее десятилетие дало много примеров того, что можно так подготовить поверхность твердых высокодисперсных тел, что помехи, вносимые неизбежной остаточной неоднородностью, отодвигаются на второй план и уже не могут помешать проявлению количественных закономерно-

---

* Доклад на Гордоновской конференции по химии поверхностей 4 июля 1960 г. в Меридене (Нью Хемпшир, США) с некоторыми сокращениями и дополнениями.

стей, характерных для адсорбции на однородной поверхности твердого тела данной природы.

Превосходными простейшими адсорбентами, поверхность которых достаточно однородна для выявления природы взаимодействий адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат и, вместе с тем, достаточно велика для проведения точных измерений изотерм адсорбции и теплот адсорбции, пригодных для сравнения с выводами теории, являются графитированные вблизи 3000° термические сажи. Из рис. 1 можно видеть, как по мере перехода от менее однородных канальных саж, с большой поверхностью и с агрегированными частицами, к термическим сажам с меньшей поверхностью и с не агрегированными частицами, и к высоким температурам обработки, резко изменяется вид зависимости дифференциальной теплоты адсорбции

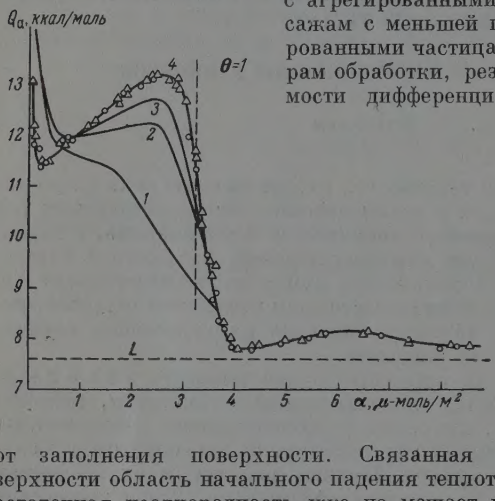


Рис. 1. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции пара н. гексана от заполнения поверхности разных саж, подвергнутых различной термообработке: *1* — канальная сажа сферон-6 (900°); *2* — сажа сферон-6 (1700°); *3* — сферон-6 (2800°); *4* —термические сажи FT(2800°)—треугольники и MT1 (3100°)—кружки. Здесь и далее *L* — теплота конденсации

от заполнения поверхности. Связанная с неоднородностью поверхности область начального падения теплоты адсорбции сокращается, и остаточная неоднородность уже не мешает проявлению взаимодействий адсорбат — адсорбат, увеличивающих энергию адсорбции по мере заполнения монослоя [2]. Совпадение результатов для графитированных термических саж, приготовленных у нас и в США, показывает, что абсолютные (отнесенные к единице поверхности) величины адсорбции и теплоты адсорбции вполне воспроизводимы и надежны. На рис. 2 показана абсолютная изотерма адсорбции пара азота, отдельные точки которой получены на различных образцах графитированных термических саж в работах [3, 4] и нами [5]. Из рис. 2 видно, во-первых, что эти результаты прекрасно согласуются друг с другом и, во-вторых, что эта изотерма имеет волнообразную форму с вогнутым началом, характерную для проявления взаимодействий адсорбат — адсорбат, не затемненных неоднородностью поверхности. Для разных образцов наших и американских графитированных термических саж нами было получено также близкое совпадение абсолютных изотерм адсорбции и теплот адсорбции паров бензола и *н*-гексана (см., например, рис. 3) [5].

Эти примеры показывают, что адсорбционные свойства можно выразить воспроизводимыми абсолютными величинами. Именно эти абсолютные величины и становятся теперь предметом теоретической интерпретации. Множество недоразумений, связанных с относительным характером обычно измеряемых на опыте величин, отпадает при этом автоматически.

Устранение количественной неопределенности свойств поверхности твердого тела неизбежно вызовет крупные сдвиги и в теории адсорбции. Главная задача смещается от чисто эмпирического описания результатов опытов к полному теоретическому расчету адсорбционных систем на основании физических и химических свойств адсорбента и адсорбата, совсем не связанных с адсорбционными опытами.

Это позволяет выдвинуть на первый план теоретические расчеты термодинамических свойств адсорбционных систем методами статистической термодинамики. Эта общая задача должна оказать влияние на выбор и развитие новых как теоретических, так и экспериментальных методов. Важнейшим этапом этих исследований является вычисление потенциальных энергий молекул адсорбата у поверхности твердого тела или, точнее говоря, потенциальных энергий адсорбционных комплексов. Следующим этапом является построение и вычисление функций состояния этих комплексов методами статистической механики. Разрешение этой задачи позво-

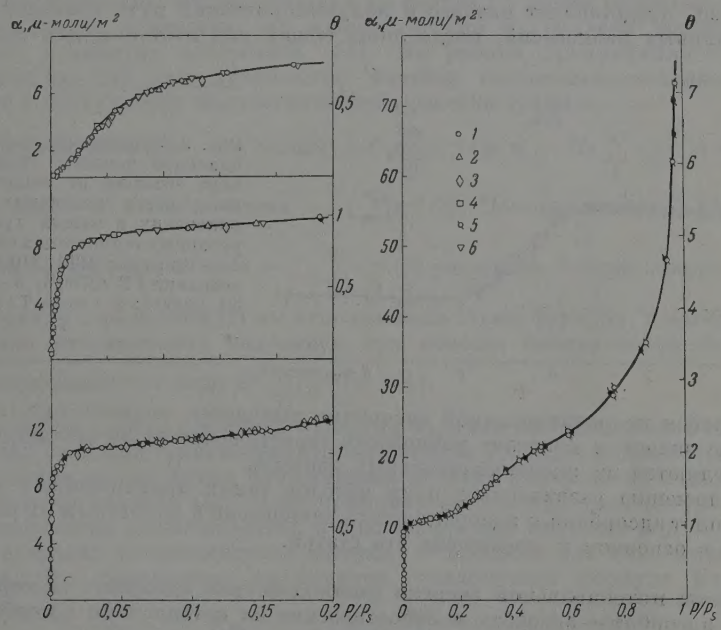


Рис. 2. Изотерма абсолютных величин адсорбции пара азота α и средних степеней заполнения θ при —195° на различных образцах графитированных термических саж: *1*—стирлинг МТ1 (3100°) [5]; *2* — стирлинг FT (2800°) [5]; *3* — Т1 (3000°) [5]; *4* — Т3 (3200°) [5]; *5*—стирлинг МТ (3100°) [4]; *6* — стирлинг FT (2800°) [3]. На оси абсцисс — относительное давление пара p/p_s, интервалы p/p_s слева наверху: 0—0,001 и слева посредине 0—0,01.

Здесь и далее черные точки—десорбция

лит вычислять любые термодинамические, а в дальнейшем и многие кинетические свойства адсорбционных систем. Здесь, наряду с вычислением потенциальных энергий, крайне важно обосновывать выбор моделей движения адсорбционных комплексов спектральными исследованиями и измерениями теплоемкостей адсорбционных систем. Очень важно к решению этих сложных и многосторонних задач привлечь внимание как теоретиков, так и достаточно хорошо оборудованные экспериментальные лаборатории.

В настоящее время, однако, в полном виде эти задачи еще не решены, причем решению их мешает как несовершенство количественных выражений потенциалов межмолекулярных взаимодействий, так и недостаток независимых опытных данных (например, спектров в далекой инфракрасной области), нужных для суждения о состоянии адсорбционных комплексов.

Поэтому, наряду с поисками точных количественных решений, весьма важно развивать и приближенные методы. В простейших случаях уже теперь они дают величины, которые можно сравнивать с опытными данными.

Так, в ряде случаев интересно сопоставить теоретически вычисленные значения потенциальных энергий взаимодействия адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат непосредственно (без статистико-термодинамической обработки) с измеряемыми теплотами адсорбции, так как возможные изменения кинетической и потенциальной энергии невелики. Обнадеживающие результаты, по-видимому, дает в простейших случаях и полный статистико-термодинамический расчет адсорбционного равновесия. Если же для такого расчета не хватает сведений о движениях адсорбционных комплексов, можно пытаться ими задаться, находя для них косвенные обоснования в согласии опытных данных с той или иной моделью этих движений. Наконец, представляет интерес и полуэмпирический путь трактовки адсорбционных равновесий, когда лишь общий вид изотермы для локали-

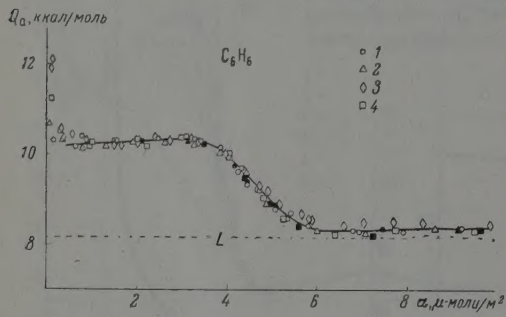


Рис. 3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции пара бензола от заполнения поверхности различных американских и наших графитированных термических саж [5]: *1* — стирлинг MT1 (3100°); *2* — стирлинг FT (2700°); *3* — сажа T1 (3000°); *4* — сажа T3 (3200°)

зованной и нелокализованной адсорбции выводится теоретически, а численные значения констант равновесия теоретически не вычисляются, но определяются из экспериментальных изотерм.

Изложению развиваемых нами методов таких приближенных расчетов теплот адсорбции и адсорбционных равновесий и некоторым их результатам в основном и посвящена эта статья.

Расчеты потенциальной энергии взаимодействий адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат и сопоставление их с теплотами адсорбции и видом изотерм адсорбции

Адсорбция простых неполярных молекул на базисной грани графита. Впервые такой расчет был сделан Баррером [6]. Его преимуществом явилось суммирование энергии взаимодействия молекулы со многими атомами наружной базисной грани решетки графита, а также использование для расчета константы электрокинетического (дисперсионного) притяжения типа диполь — диполь формулы Кирквуда [7] — Мюллера [8]. Недавно в работах Кроуела [9] и особенно Джирифалко и Лэда [10] было показано, что, основываясь на этой формуле, можно вычислить сжимаемость решетки графита в очень хорошем согласии с опытом.

Мы проводили расчет потенциальной энергии адсорбции изолированной молекулы адсорбата или ее силового центра i с коллективом силовых центров адсорбента j по формуле [11]:

$$\Phi_{ij}(z) = -C_1 \sum_j r_{ij}^{-6}(z) - C_2 \sum_j r_{ij}^{-8}(z) - C_3 \sum_j r_{ij}^{-10}(z) + B' \sum_j e^{-r_{ij}/\rho}. \qquad (1)$$

Здесь z — расстояние центра i от плоскости, проходящей через центры атомов углерода наружной базисной грани, r_{ij} — расстояние центра i от соответствующего центра j решетки графита, C_1, C_2 и C_3 — константы электрокинетического притяжения типа диполь — диполь, диполь — квадруполь и квадруполь — квадруполь, причем C_1 вычислялась по формуле Кирквуда — Мюл-

лера через поляризуемости и магнитные восприимчивости центров i и j, а C_2 и C_3 — по аналогичным формулам [11, 12]. Константа отталкивания ρ определялась из соответствующих констант решеток ρ_i и ρ_j, а константа B', пока еще не вычисляемая непосредственно, находилась из условия равновесия

$$\left(\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z}\right)_{z=z_0} = 0, \tag{2}$$

причем равновесное расстояние z_0, находимое из равновесных ван-дерваальсовых расстояний в решетках i и j, в отличие от Баррера [6], вводилось не в энергию взаимодействия φ_{ij} центра i с одним (изолированным) атомом j, но в энергию его взаимодействия Φ_{ij} со всем коллективом атомов j решетки адсорбента [11]. Из работы Джирифалко и Лэда следует, что это дает правильную картину положения изолированного атома у поверхности полубесконечной решетки графита.

Расчеты показали, что члены $-C_2 \sum_j r_{ij}^{-8}(z)$ и $-C_3 \sum_j r_{ij}^{-10}(z)$ составляют около 10 и 1% от члена $-C_1 \sum_j r_{ij}^{-6}(z)$. Поэтому членом $-C_3 \sum_j r_{ij}^{-10}$ можно пренебречь, а член $-C_2 \sum_j r_{ij}^{-8}(z)$ учитывать в виде поправки.

Наряду с формулой (1) мы использовали также формулу, в которой потенциал отталкивания находился при помощи эмпирической формулы Леннард-Джонса в виде $B'' \sum_j r_{ij}^{-12}(z)$ [11].

В случае простых молекул i энергия Φ_{ij} вычислялась для трех положений над базисной гранью графита: над атомом углерода (c), над серединой расстояния между двумя ближайшими атомами углерода (b) и над центром шестиугольника (h); далее принималось, что при температуре опыта эти положения равновероятны, и бралось среднее значение Φ_{ij}.

Потенциал взаимодействия адсорбат — адсорбат для неполярных молекул, Φ_{ii}, оценивался по формуле, аналогичной формуле Баррера:

$$\Phi_{ii} = \frac{1}{2} \sum_i \varphi_{ii} = \frac{1}{2}\left(-C_{ii} \sum_i r_{ii}^{-6} + b_{ii} \sum_i r_{ii}^{-12}\right), \tag{3}$$

где φ_{ii} — потенциал взаимодействия двух изолированных центров i, а r_{ii} — расстояние между этими центрами, причем константа отталкивания b_{ii} находилась из условия равновесия при значениях r_{ii}, соответствующих степени заполнения поверхности $\theta = 1$. Для $\theta = 0{,}5$ энергией отталкивания в Φ_{ii} можно пренебречь.

Таблица 1

Вычисленные величины энергии адсорбции — Φ^0 и измеренные величины теплоты адсорбции Q_a^0 *ккал/моль* при заполнении базисной грани графита $\theta = 0{,}5$

Адсорбат	$-\Phi^0$	Q_a^0	Адсорбат	$-\Phi^0$	Q_a^0
H_2	$0{,}9_0$ *	0,91 [13]	A	2,6	2,6 [3, 13, 15, 16]
D_2	$0{,}9_5$ *	0,95 [13]	Kr	3,7	4,0 [3,17]
Ne	1,0	0,9; 0,8 [14, 13]	N_2	2,6	2,6 [3,13,18]

* По [13], с введенной нами поправкой в 10% на вклад члена — $C_2 \sum_j r_{ij}^{-8}$

В табл. 1 приведено сопоставление вычисленных величин Φ^0 с измеренными дифференциальными теплотами адсорбции Q_a^0 при $\theta = 0{,}5$. Они находятся в хорошем согласии.

Адсорбция сложных неполярных молекул на базисной грани графита. Энергию адсорбции сложных молекул мы находили как сумму энергий адсорбции отдельных их звеньев i с учетом разных расстояний z_i между разными звеньями i и плоскостью xy ($z = 0$) для выбранной наиболее благоприятной ориентации молекулы у поверхности [11]. Таким образом, на основе потенциальных

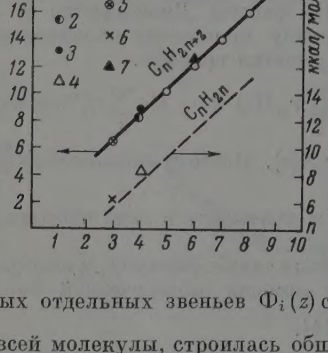


Рис. 4. Вычисленные для $\theta = 0{,}5$ зависимости потенциальной энергии адсорбции на графите n-алканов (верхняя линия) и α-моноолефинов (нижняя линия) от числа атомов углерода в их молекуле n. Точки—измеренные теплоты адсорбции: *1* — по [11, 20]; *2* — по [21]; *3* — по [22]; *4* — по [22]; *5* — по [19]; *6* — по [19]; *7* — по [5]

кривых отдельных звеньев $\Phi_i(z)$ составлялось выражение $\Phi(z) = \sum_i \Phi_i(z)$ для всей молекулы, строилась общая потенциальная кривая $\Phi(z)$, и в ее минимуме находилась энергия адсорбции молекулы.

Наиболее простыми случаями являются здесь адсорбция палочкообразных и плоских молекул. Так для n-алканов, содержащих n углеродных атомов в молекуле,

$$\Phi = 2\Phi_{CH_3} + (n-2)\,\Phi_{CH_2} = 2\,(\Phi_{CH_3} - \Phi_{CH_2}) + n\Phi_{CH_2} = a + bn. \qquad (4)$$

Константы a и b линейной зависимости Φ от n вычислялись через Φ_{CH_3} и Φ_{CH_2} по формуле типа (1), считая, что отдельные звенья молекулы n-алкана попадают в различные положения относительно базисной грани. Поэтому вычислялись потенциальные кривые $\Phi(z)$ и значения Φ_0 для звеньев CH_3 и CH_2 для трех положений [6], c, b и h и результаты усреднялись. Величины z_0 (в соответствующих положениях) принимались одинаковыми для CH_3 и CH_2 и определялись, исходя из $r_{oi} = 2{,}0$ Å и $r_{oj} = 1{,}70$ Å. Подстановка результатов расчетов в (4) дает [11] (для $\theta = 0$):

$$-\Phi'_{\text{н-алк}} = 0{,}85 + 1{,}88n\ (\textit{ккал/моль}). \qquad (5)$$

Расчет для α-моноолефинов привел к линейной зависимости [11, 19]:

$$-\Phi'_{\alpha\text{-моноолеф}} = -0{,}2 + 1{,}88n\ (\textit{ккал/моль}).$$

На рис. 1 была показана для примера полученная нами зависимость дифференциальной теплоты адсорбции пара n-гексана от заполнения поверхности графитированной термической сажи (кривая с точками) [5]. Благодаря сильному притяжению между молекулами гексана теплота адсорбции в области преимущественного заполнения монослоя заметно растет. При $\theta = 0{,}5$, $Q_a^0 = 12{,}5$ *ккал/моль*, а расчет дает $-\Phi^0 = 12{,}4$ *ккал/моль*. Таким образом величины $-\Phi$ вычислены в хорошем согласии с измерениями теплот адсорбции.

На рис. 4 вычисленные по (5) и (6) с учетом (3) зависимости энергии

адсорбции — Φ^0 *н*-алканов и α-моноолефинов от числа атомов углерода в их молекуле n сопоставлены с измеренными теплотами адсорбции Q_a^0 (для $\theta = 0{,}5$). Во всех этих случаях имеется хорошее согласие между этими величинами [1, 19].

В случае изоалканов [11, 20] вычислялись по (1) потенциальные кривые звеньев $-CH_3$, $>CH_2$, $-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-$ и $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ и находились значения $\Phi(z)$ для целой молекулы изоалкана суммированием Φ_i для отдельных звеньев на соответствующих расстояниях $z_i + l_i$, где l_i — проекция длины соответствующей связи на ось z при наиболее благоприятной ориентации молекулы. Например, в случае неопентана (тетраметилметана)

$$\Phi_{C(CH_3)_4}(z) = 3\Phi_{CH_3}(z) + \Phi_C(z + l_1) + \Phi_{CH_3}(z + l_1 + l_2), \qquad (7)$$

где l_1 — проекция связей между тремя ближайшими к поверхности группами CH_3 и четвертичным атомом углерода C, а l_2 — расстояние между этим атомом и наиболее удаленной от поверхности группой CH_3.

В случае адсорбции плоских молекул бензола, толуола и циклопентана энергия адсорбции вычислялась лишь для положения *c*.

На рис. 3 была представлена измеренная нами [5] зависимость дифференциальной теплоты адсорбции пара бензола от заполнения поверхности различных графитированных термических саж. В пределах преимущественного заполнения однородной части поверхности монослоем, в отличие от теплоты адсорбции гексана (рис. 1, крив. *4*), она мало зависит от θ. В случаес бензола [20,23,5] энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат меньше, чем у гексана, так как молекулы бензола плоские, следовательно, электрокинетическое притяжение между ними меньше. К тому же оно, по-видимому, несколько компенсируется электростатическим отталкиванием между диполями C—H, лежащими в плоскости кольца, а также между перпендикулярными кольцу квадруполями, возникающими благодаря резко неоднородному распределению плотности π-электронов в ароматических молекулах [24].

Таблица 2

Вычисленные величины энергии адсорбции —Φ^0 и измеренные теплоты адсорбции Q_a^0 при заполнении базисной грани графита $\theta = 0{,}5$ для некоторых изоалканов, цикланов и ароматических углеводородов, *ккал/моль*

Адсорбат	$-\Phi^0$	Q_a^0
2,2-Диметилбутан	10,2	10,0
3-Метилгексан	13,2	12,7
2,2,4-Триметилпентан	12,6	12,7
Циклопентан	9,6	8,9
Метилциклопентан	10,4	10,2
Бензол	10,3	10,3
Толуол	12,0	12,1

В табл. 2 сопоставлены вычисленные величины —Φ^0 и измеренные величины Q_a^0 (при $\theta = 0{,}5$) для некоторых изоалканов, цикланов и ароматических углеводородов. И в этом случае также эти величины находятся в хорошем согласии.

Адсорбция полярных молекул на базисной грани графита. В настоящее время имеются надежные измерения теплот адсорбции на графитированных сажах для паров: CO_2 [25] (имеет большой квадрупольный момент), SO_2 [26], SF_6 [27], NH_3 [25], CH_3NH_2 [26], $(CH_3)_2CO$, $(C_2H_5)_2O$ [28], H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH, *изо*-C_4H_9OH, *втор*. C_4H_9OH и *трет*. C_4H_9OH [29—31]. Кроме этого, теплота адсорбции C_2H_5Cl на саже графон вычислена из изостер в [32].

На рис. 5 сопоставлены изотермы теплот адсорбции на графитированной саже паров CO_2, SO_2, SF_6, $(CH_3)_2CO$, $(C_2H_5)_2O$ и C_2H_5Cl. В отличие от ранее рассмотренных случаев, теплота адсорбции CO_2, SO_2 и SF_6 в области малых заполнений близка к теплоте конденсации, так что чистая теп-

лота адсорбции близка к нулю. Зато по мере заполнения монослоя теплота адсорбции быстро растет, и в случае CO_2 и SF_6 у максимума она увеличивается в полтора раза. Это связано с сильным электрокинетическим и электростатическим притяжением этих молекул при их оптимальной взаимной ориентации. Благодаря этому изотермы адсорбции этих веществ вначале сильно вогнуты.

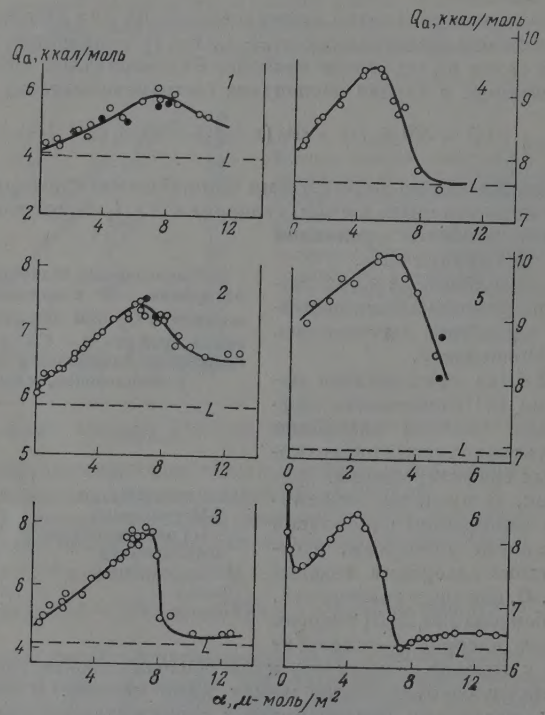


Рис. 5. Изотермы теплот адсорбции паров: *1* — SO_2; *2* — CO_2; *3* — SF_6; *4* — $(CH_3)_2CO$; *5* — $(C_2H_5)_2O$; *6* — C_2H_5Cl на графитированных сажах

В табл. 3 сопоставлены с теплотами адсорбции величины $-\Phi$, вычисленные для $\theta = 0$ и для $\theta = 1$. При расчете $-\Phi_0$ наряду с энергией электрокинетического притяжения к графиту была учтена энергия электростатического индукционного притяжения $\alpha_j \mu_i^2 \sum_j r_{ij}^{-6}$ — результат поляризации атомов углерода решетки графита электростатическим полем, создаваемым на соответствующих расстояниях диполями этих молекул μ_i [28]. Эта индукционная энергия притяжения невелика: она составляет около 2—15% от энергии электрокинетического притяжения. При высоких θ к полученным так величинам Φ_{ij} добавлялась энергия Φ_{ii}, при расчете которой были приняты во внимание наряду с электрокинетическими силами притяжения также и электростатические — дипольные и квадрупольные и силы отталкивания [28].

Представляет большой интерес также адсорбция таких полярных молекул, которые способны проявлять еще более сильное взаимодействие адсорбат — адсорбат путем образования взаимной водородной связи.

На рис. 6 сопоставлены изотермы теплот адсорбции на графитированных сажах паров воды и нормальных спиртов, аммиака и метиламина. Чистая теплота адсорбции воды определенно отрицательна; в соответствии с этим адсорбция воды крайне мала: даже при $p/p_s \approx 1$ молекулы воды покрывают лишь около 10% поверхности. Теплота адсорбции нормальных спиртов увеличивается с ростом числа атомов углерода в их молекуле, однако инкремент на одну группу CH_2 меньше, чем у *н*-алканов, и составляет при $\theta \approx 0{,}5$ около 1,5 *ккал/моль*.

Таблица 3

Вычисленные величины энергии адсорбции — Ф и измеренные величины теплоты адсорбции Q_a при разных заполнениях базисной грани графита θ, *ккал/моль*

Адсорбат	$\theta \to 0$		$\theta \approx 1$	
	— Ф	Q_a	— Ф	Q_a в максимуме
CO_2	4,1; 4,5*	4,3	5,5	6,0
SO_2	6,2	6,0	7,7	7,4
SF_6	5,6	4,6	8,1	7,8
$(CH_3)_2CO$	8,1	8,0	9,5	9,5
$(C_2H_5)_2O$	9,2	8,9	10,2	10,0
C_2H_5Cl	7,0	7,4	—	—

* В зависимости от ориентации.

В табл. 4 сопоставлены с теплотами адсорбции воды, спиртов, аммиака и метиламина вычисленные величины энергии адсорбции [33] с учетом как электрокинетического и электростатического (индукционного) взаимодействия этих молекул с атомами углерода решетки графита, так и различной степени их взаимной ассоциации (в пары и в бесконечные цепи) за счет водородной связи (ее энергия была принята равной для воды 4,5, для спиртов 6, для аммиака и метиламина 4,0). Из таблицы видно, что ассоциация имеет место уже в области малых θ, что значительно повышает фактическую энергию адсорбции спиртов по сравнению с возможной энергией адсорбции единичных молекул спиртов и соответствующих *н*-алканов.

Таблица 4

Вычисленные величины потенциальной энергии адсорбции — Ф и измеренные величины теплоты адсорбции Q_a для паров воды, спиртов, аммиака и метиламина при разных степенях ассоциации и разном заполнении базисной грани графита, *ккал/моль*

Адсорбат	— Ф (вычислено) степень ассоциации			Измерено		Адсорбат	— Ф (вычислено) степень ассоциации			Измерено	
	1	2	∞	Q_a мин	Q_a макс		1	2	∞	Q_a мин	Q_a макс
H_2O	3,7	5,9	8,2	(7—8)	—	*изо*-C_4H_9OH	8,3	11,3	14,3	12,8	14,1
CH_3OH	4,9	8,0	9,8	10,0	10,0	*втор*-C_4H_9OH	9,0	12,2	15,2	12,0	13,9
C_2H_5OH	5,6	9,6	11,6	11,4	11,4	*трет*-C_4H_9OH	8,1	10,4	13,4	10,6	14,3
н-C_3H_7OH	7,5	10,5	13,5	12,8	13,0	NH_3	2,2	4,2	6,2	6,0	6,3
н-C_4H_9OH	9,3	12,3	15,3	14,1	14,9	CH_3NH_2	4,7	6,7	8,7	6,5	7,9

Так, при $\theta \approx 0{,}5$ теплота адсорбции *н*-бутана составляет 8,5, а *н*-бутанола 14,4 *ккал/моль*. Соответственно этому сильно вогнутая изотерма адсорбции *н*-бутанола идет все же значительно выше изотермы адсорбции *н*-бутана (в функции абсолютных величин давления пара p [29]).

Очень интересен вид изотерм и теплот адсорбции на графитированной термической саже в случае изомерных спиртов. На рис. 7 приведены эти данные для бутанолов. Все изотермы вначале вогнуты, а теплоты проходят через максимум. Однако если в случае *н*-бутанола и особенно *изо*-бутанола изотерма имеет две четкие волны, а кривая теплот — два максимума, что соответствует преимущественно последовательному заполне-

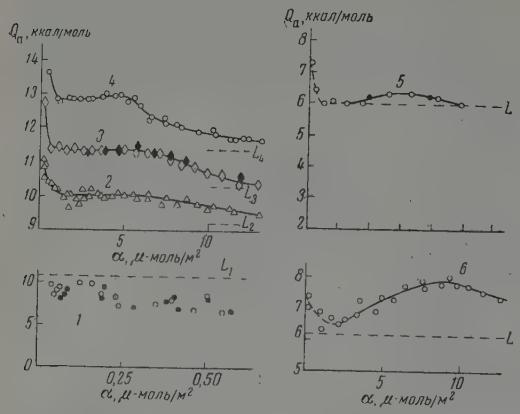


Рис. 6. Изотермы теплот адсорбции паров: *1* — воды; *2* — метанола; *3* — этанола; *4* — *н*-пропанола на саже сферон - 6 (2800°) при 20°; *5* — аммиака; *6* — метиламина на графитированной термической саже при — 79° и 0°

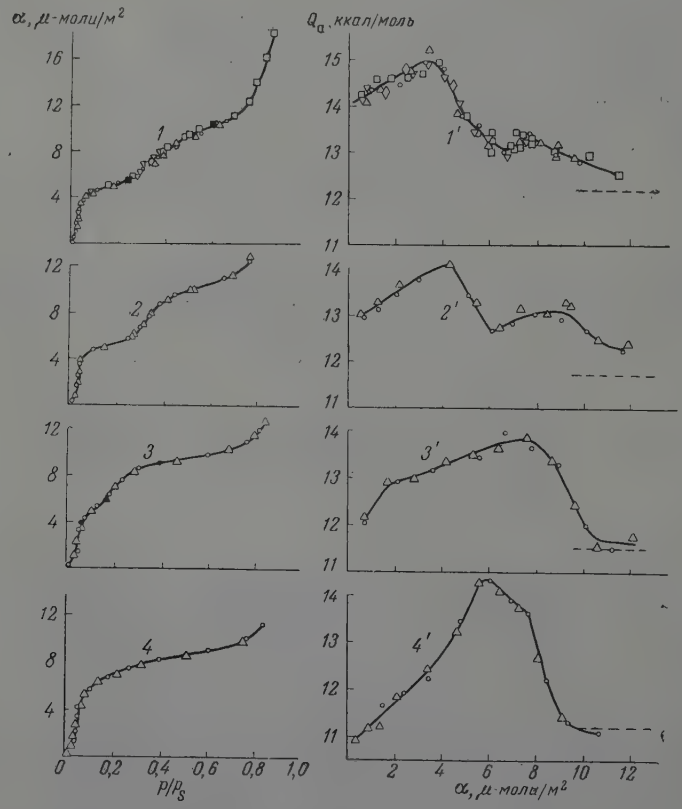


Рис. 7. Изотермы адсорбции (слева) и теплот адсорбции (справа) на графитированной термической саже Т1 (3000°) изомерных бутанолов: *1* — нормального; *2* — *изо*-; *3* — вторичного; *4* — третичного

нию сначала первого, а затем второго слоя, то в случае вторичного бутанола эти волны сливаются, а в случае третичного бутанола изотерма имеет в этой области лишь одну волну, а теплота адсорбции проходит один, но очень высокий максимум. Это находится в соответствии с возможным характером ассоциации этих спиртов через водородные связи. В случае третичного бутанола не может образоваться бесконечного слоя ассоциированных молекул, они соединяются преимущественно в ассоциаты из нескольких молекул с изменением их ориентации. Роль ассоциации видна из табл. 4, в которой теплоты адсорбции при разных θ сопоставлены с величинами энергии адсорбции, вычисленными с учетом различной степени ассоциации через водородную связь [33].

Таблица 5

Вычисленные величины энергии адсорбции — Φ^0 и дифференциальные теплоты адсорбции Q_a^0 *ккал/моль* на окиси магния при $\theta = 0{,}5$

Адсорбат	$-\Phi^0$	Q_a^0
н-Гексан	9,7	9,4 [38]
н-Гептан	11,1	11,3 [39]
н-Октан	12,6	12,4 [38]
Бензол	8,6	9,2 [38, 39]
Толуол	10,1	10,3 [39]

Адсорбция неполярных молекул на ионных кристаллах. В работах Орра [34], Хайакава [35], Фишера и МакМиллана [36] был произведен расчет энергии адсорбции некоторых простых молекул суммированием энергии электрокинетических взаимодействий с ионами решетки с учетом энергии электростатических взаимодействий по Леннард-Джонсу и Дент [37]. Результаты оказались близкими к теплотам адсорбции, оцененным из изостер.

В нашей работе [12] был произведен расчет энергии адсорбции *н*-алканов, бензола и толуола на окиси магния. Кроме электрокинетического притяжения звеньев молекул углеводородов к ионам магния и кислорода решетки было учтено индукционное взаимодействие в электростатическом поле, создаваемом у грани (100) ионами решетки, которое было введено в виде дополнительного члена в уравнение (1). Так как на этой грани ионы противоположных знаков чередуются (рис. 8), то индукционный эффект в этом случае очень мал. В табл. 5 вычисленные величины потенциальной энергии адсорбции —Ф сопоставлены с измеренными в калориметре [38] и вычисленными из изостер [39] теплотами адсорбции. И в этом случае согласие между этими величинами хорошее.

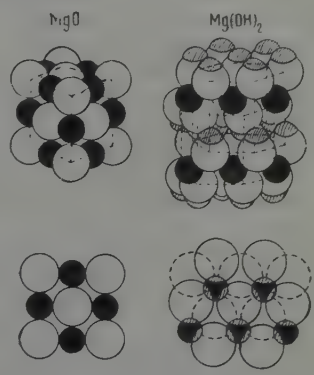


Рис. 8. Схема строения поверхности окиси магния (слева) и гидроокиси магния (справа)

Адсорбция *н*-гексана и бензола на гидроокиси магния. Как видно из рис. 8, базисная грань кристалла гидроокиси магния несет сходным образом ориентированные диполи гидроксильных групп. Благодаря этому над этой гранью существует хотя и слабое, но более однородное, чем в случае окиси магния, электростатическое поле. В соответствии с этим повышается адсорбция молекул с большим квадрупольным моментом, в частности молекул бензола. В отличие от адсорбции на окиси магния адсорбция и теплота адсорбции бензола на гидроокиси больше, чем *н*-гексана [40], несмотря на то, что энергия электрокинетического взаимодействия с решеткой гидроокиси магния у молекулы бензола меньше, чем у *н*-гексана [41]. По-видимому, дополнительный выигрыш энергии при адсорбции бензола на гидроокиси связан, в основном, с взаимодействиями молекулы бензола с гидроксилами поверх-

ности [24, 42]. Однако количественный расчет сделать пока не удалось, так как нет данных о величине дипольного момента гидроксила в гидроокиси магния и о степени полярности его связи с ионом магния [43].

Адсорбция на гидроокиси и окиси кремния. Хорошо известно влияние степени гидратации поверхности кремнезема на его адсорбционные свойства [44]. Гидратированная поверхность кремнезема покрыта гидроксильными группами силанольного типа [45, 44].

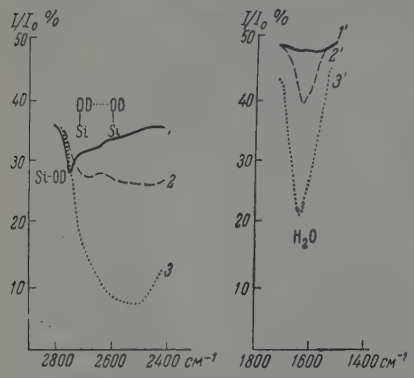


Рис. 9. Инфракрасный спектр дейтерированного силикагеля в области валентных колебаний групп OD и деформационных колебаний молекул H_2O *1* и *1'* до адсорбции, после адсорбции приблизительно монослоя D_2O *2* и соответственно H_2O *2'* и после капиллярной конденсации пара D_2O *3* и соответственно H_2O *3'*.

Обработка таких образцов в вакууме при 150—200° в течение нескольких часов, так же как более длительная откачка при обычной температуре, удаляет адсорбированные молекулы воды практически полностью. Об этом можно судить по отсутствию в инфракрасном спектре откачанного силикагеля заметного поглощения в области деформационных колебаний молекул воды [46] (рис. 9). Гидроксильные группы поверхности кремнезема отчасти «свободны», отчасти связаны водородными связями внутримолекулярного типа, в тех случаях, когда их взаимное расположение благоприятно для возникновения таких связей [47]. При адсорбции воды в пределах монослоя и далее при капиллярной конденсации интенсивность поглощения «свободных» гидроксилов уменьшается, проявляется водородная связь адсорбированных молекул воды с гидроксилами поверхности и появляется интенсивное поглощение в области деформационных колебаний воды.

Этой спектральной картине соответствует большая теплота адсорбции пара воды на гидратированной поверхности кремнезема и резкое ее уменьшение при физической адсорбции воды на дегидратированной поверхности [48]. На рис. 10 показаны зависимости дифференциальных теплот адсорбции паров воды, бензола и *н*-гексана от заполнения гидратированной и почти дегидратированной поверхности силикагеля. В случае бензола влияние дегидратации на дифференциальную мольную теплоту адсорбции Q_a аналогично таковому для воды, в случае *н*-гексана оно почти незаметно.

В верхней части рис. 10 представлены, как обычно, дифференциальные теплоты адсорбции на моль $Q_a = \partial Q/\partial a$ (*ккал/моль*). Однако площади молекул воды и бензола сильно отличаются (они составляют приблизительно 10,6 и 40 Å²). Поэтому целесообразно рассмотреть также и дифференциальные теплоты адсорбции на единицу занимаемой этими молекулами поверхности $Q_s = -\partial Q/\partial s$ (*эрг/см²*). Мы сделали попытку оценки Q_s, разделив Q_a на ω_m — величину площади самой молекулы адсорбата. Хотя величина ω_m с нужной точностью нам и неизвестна, полученные так величины $Q_s = Q_a/\omega_m$ создают более правильное представление о последовательности интенсивности взаимодействий воды и бензола с гидратированной и дегидратированной поверхностью кремнезема (рис. 10 внизу). В отличие от Q_a изменение Q_s при дегидратации кремнезема для бензола

уже не равно соответствующему изменению в случае воды, но значительно меньше его.

Последовательности энергий адсорбции воды, бензола и гексана, видной из рис. 10, на гидратированной поверхности силикагеля соответствует последовательность изменений частоты валентных колебаний гидроксильных групп в инфракрасном спектре при адсорбции этих веществ [49]. На рис. 9 было показано влияние на инфракрасный спектр гидроксильных

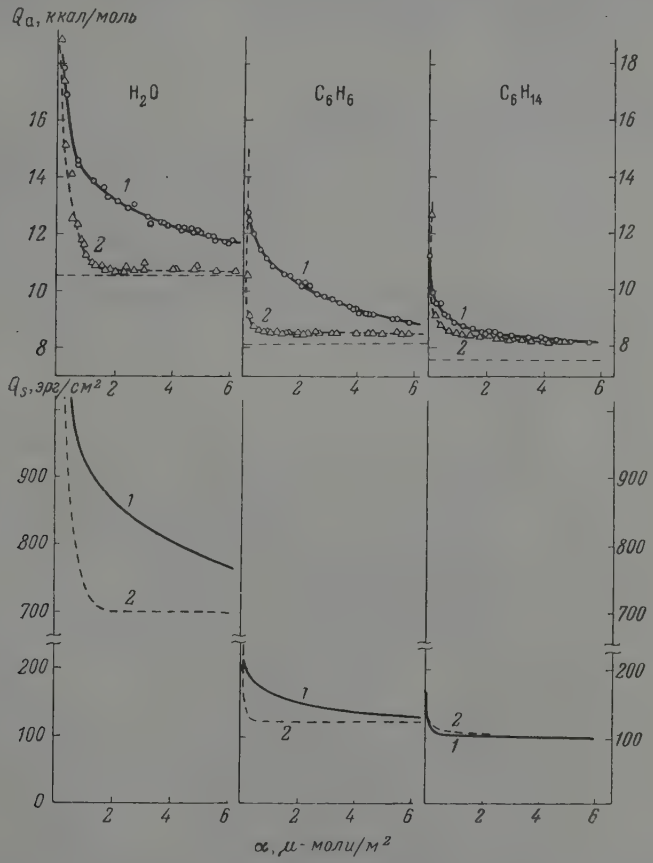


Рис. 10. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции паров воды, бензола и *н*-гексана от заполнения гидратированной (кривые *1*) и дегидратированной (кривые *2*) поверхности силикагеля. Вверху — теплоты в расчете на моль, внизу — теплоты в расчете на единицу занимаемой молекулами этих веществ поверхности.

групп (в основной области) адсорбции воды. На рис. 11 показано соответствующее влияние на частоту колебаний гидроксильных групп адсорбции бензола и *н*-гексана *. Сопоставление спектров показывает, что адсорбция *н*-гексана, происходящая, в основном, за счет электрокинетических сил, вызывает наименьшее смещение частоты колебаний гидроксильных групп поверхности. Связывание молекул воды преимущественно

* Оно аналогично влиянию адсорбции азота (молекула имеет большой квадрупольный момент) и аргона [50, 51]. В обертонной области смещение частоты колебаний поверхностных групп OH при адсорбции бензола и гексана отмечено в работе [52].

сильными водородными связями вызывает наибольшее смещение частоты. Молекулы бензола вызывают промежуточное смещение частоты колебаний гидроксильных групп поверхности. В табл. 6 величины смещений частоты колебаний гидроксильных групп поверхности $\Delta\nu$ сопоставлены с дифференциальными теплотами адсорбции Q_a и Q_s (при $\theta \approx 0{,}5$). Последовательность величин $\Delta\nu$ и Q_s находится в качественном соответствии; это заслуживает дальнейшего экспериментального и теоретического исследований.

Таблица 6

Средние величины смещений частот колебаний групп OD поверхности кремнезема $\Delta\nu$ и величины дифференциальных теплот адсорбции Q_a и Q_s при $\theta = 0{,}5$

Адсорбат	$\Delta\nu$, $см^{-1}$	Q_a, *ккал/моль*	Q_s, *эрг/см²*
Вода	260	12,5	800
Бензол	90	10,2	150
н-Гексан	26	8,5	100

Увеличение энергии адсорбции бензола по сравнению с гексаном на поверхностях, несущих гидроксильные группы, связано с особенностями электронной структуры молекулы бензола. В первом варианте расчета энергии взаимодействия молекулы бензола с диполем гидроксила [24] была рассмотрена полуклассическая модель распределения π-электронного заряда в молекуле бензола и вычислена энергия кулоновского вза-

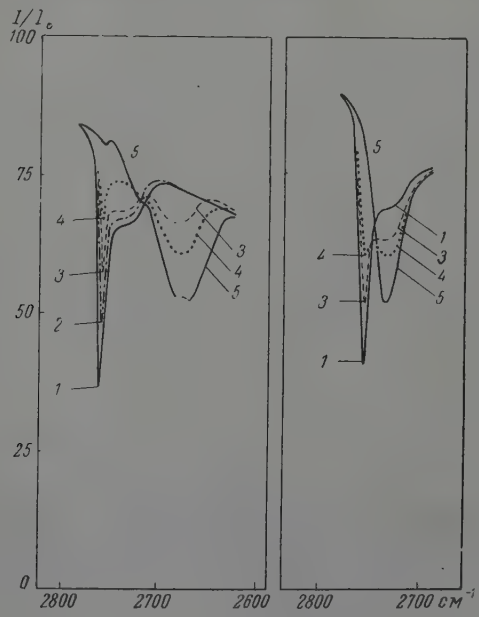


Рис. 11. Инфракрасные спектры аэросила с гидратированной поверхностью: *1* — до адсорбции, после адсорбции; *2* — около 0,1 монослоя; *3* — около 0,5 монослоя; *4* — около монослоя; *5* — в области капиллярной конденсации. Слева — адсорбция бензола, справа — *н*-гексана

имодействия этого заряда и остаточных зарядов углеродного остова с точечными зарядами диполя гидроксильной группы. В следующей работе [42, 53] была сделана попытка более полного учета распределения элект-

ронной плотности в молекуле бензола не только для π-, но и для σ-связей, причем для описания их электронной структуры был использован метод молекулярных орбит, а расчет энергии взаимодействия π-связей и σ-связей C—C и C—H с точечными зарядами диполя OH был произведен методом возмущений с учетом членов только первого порядка. Результаты расчетов [24] и [42, 53] оказались в соответствии с опытными величинами разности теплот адсорбции бензола на гидратированной и дегидратированной поверхности кремнезема (рис. 10). Расчет [42, 53] показал, что хотя основной вклад в энергию взаимодействия с диполем OH вносят π-связи,

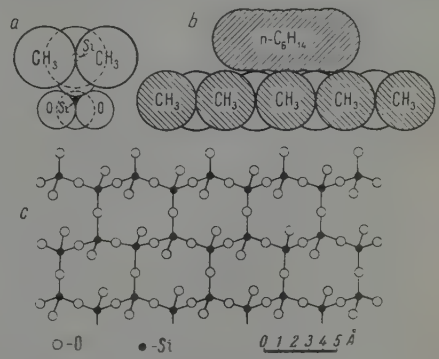


Рис. 12. Модель строения аэросила, модифицированного триметилсилильными группами: *a* — сочетание триметилсилильной группы с кремнекислородным тетраэдром; *b* — слой метильных групп (сверху — адсорбированная молекула *н*-гексана); *c* — структура тридимита

этот вклад сравним по величине с суммарным вкладом σ-связей. В дальнейшем следует учесть более полно геометрию системы, влияние взаимной ориентации и электронную структуру как адсорбата, так и адсорбента при адсорбции простых и сложных молекул разного строения (неполярных и имеющих большие дипольные и квадрупольные моменты).

Адсорбция на химически модифицированных поверхностях. Рассмотренная выше дегидратация поверхности кремнезема является одним из простейших примеров химического модифицирования поверхности адсорбентов [44]. Еще более резких изменений адсорбционных свойств можно достигнуть при других реакциях синтеза поверхностных химических соединений. Здесь мы рассмотрим лишь замену гидроксильных групп поверхности кремнезема на триметилсилильные группы [54, 55], которая приводит к резкому снижению не только электростатических сил, но и электрокинетических, так как слой групп $—OSi(CH_3)_3$, во-первых, состоит из редко расположенных силовых центров и, во-вторых, отодвигает молекулы адсорбата от кремнекислородного остова приблизительно на 4 Å. Расчет потенциальной энергии адсорбции углеводородов для модели такого модифицированного адсорбента [56], состоящей из слоя плотно упакованных групп CH_3, расположенного над скелетом тридимита (рис. 12), привел к весьма малым величинам —Ф: 4,0 *ккал/моль* для бензола и 4,3 *ккал/моль* для *н*-гексана (теплоты конденсации равны соответственно 8,15 и 7,6 *ккал/моль*). Таким образом, следовало ожидать, что при достаточно высокой степени модифицирования чистые теплоты адсорбции паров даже этих углеводородов должны стать отрицательными, а величины адсорбции весьма малыми.

Реакция предварительно гидратированной поверхности кремнезема с триметилхлорсиланом позволила покрыть поверхность кремнезема химически привитыми группами $—Si(CH_3)_3$ весьма плотно. Об этом мы могли судить как по химическому анализу, так и по резкому снижению дейтерообмена с паром D_2O [57]. Не вошедшие в реакцию гидроксильные группы поверхности при больших степенях модифицирования почти полностью теряли способность к обмену, о чем можно судить по изменениям в инфракрасном спектре модифицированного кремнезема после обработки

паром D_2O (с последующей откачкой). Колебания оставшихся на поверхности гидроксильных групп сильно возмущены и только небольшая часть этих групп остается незащищенной привитыми группами $-Si(CH_3)_3$ и способной к обмену с молекулами D_2O.

По мере уплотнения слоя модифицирующих групп в соответствии с предсказаниями теории теплота адсорбции достаточно больших молекул падает. На рис. 13 показаны полученные нами кривые зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения поверхности аэросилов,

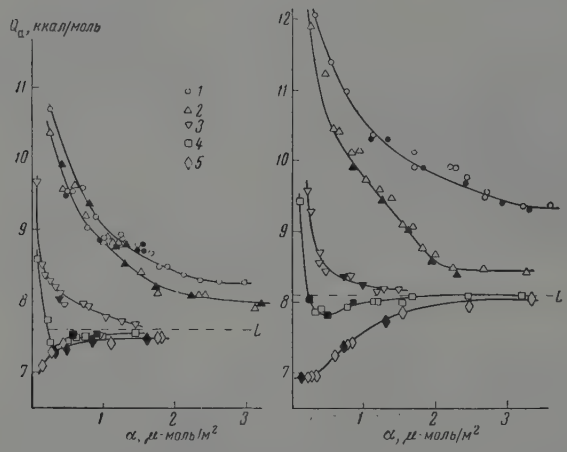


Рис. 13. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции *н*-гексана (слева) и бензола (справа) от заполнения поверхности: *1* — исходного аэросила и аэросилов, модифицированных группами $Si(CH_3)_3$; приблизительно на *2* — 60%; *3* — 85%; *4* — 90% и *5* — 100%

в различной степени химически модифицированных триметилсилильными группами [58]. При практически полном модифицировании теплоты адсорбции как *н*-гексана, так и особенно бензола, резко падают до величин, определенно м е н ь ш и х теплот конденсации. Столь сильное ослабление адсорбционного потенциала приводит и к резкому уменьшению самой адсорбции. Из приведенных на рис. 14 изотерм адсорбции видно, что, например, при $p/p_s = 0{,}1$ адсорбция паров *н*-гексана и бензола с ростом степени модифицирования падает соответственно в 12 и в 35 раз. При этом поверхность становится гораздо более однородной, что позволяет применять химически модифицированные адсорбенты в газо-адсорбционном варианте газовой хроматографии, тем самым введя в него преимущества газо-абсорбционного (распределительного) варианта [59].

В случае адсорбции на наиболее полно модифицированном образце аэросила из этой серии пара CCl_4 (рис. 15, *а*) теплота адсорбции также меньше теплоты конденсации, а адсорбция при невысоких давлениях весьма мала и растет пропорционально давлению пара CCl_4 [60]. Только маленькие молекулы, например воды могут проникать в неплотности модифицирующего слоя и достигать оставшиеся на поверхности гидроксильные группы, благодаря чему теплота адсорбции воды на таком модифицированном аэросиле больше теплоты конденсации, а изотерма ее адсорбции выпукла (рис. 15, *б*) [60].

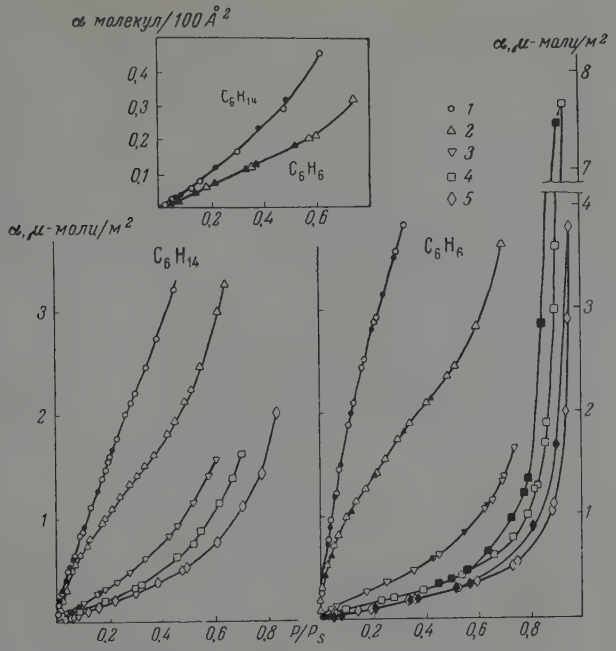


Рис. 14

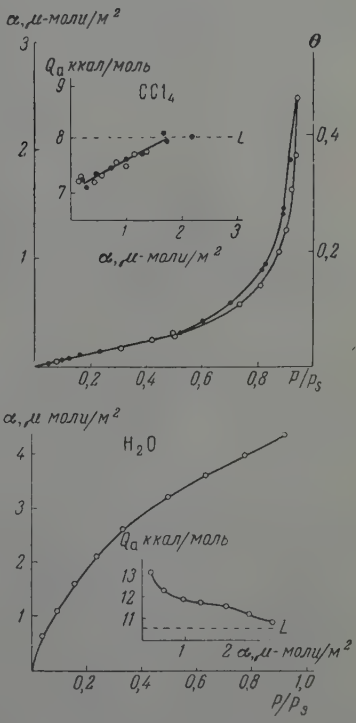


Рис. 15

Рис. 14. Изотермы адсорбции *н*-гексана (слева) и бензола (справа): *1* — на исходном аэросиле и на аэросилах, модифицированных приблизительно на *2* — 60%, *3* — 80%, *4* — 90% и *5* — 100%. Вверху— начальные участки изотерм адсорбции на наиболее полно модифицированном образце

Рис. 15. Изотермы адсорбции α и дифференциальных теплот адсорбции Q_a паров CCl_4 (вверху) и воды (внизу) на наиболее полно модифицированном образце аэросила

Теоретическое и полуэмпирическое описание изотермы адсорбции

Полный теоретический расчет константы равновесия. Общей задачей здесь является вычисление изотермы адсорбции только на основании строения и физических свойств адсорбента и адсорбата [1].

Первым и важнейшим этапом такого расчета является вычисление потенциальных кривых взаимодействий адсорбат—адсорбент и адсорбат—адсорбат [11]. Простейшие примеры расчета потенциальных энергий адсорбции Ф были рассмотрены выше [уравнение (1)]. В более общем случае надо учесть зависимость потенциальной энергии молекулы адсорбата как от координат x, y, z (z — направление, перпендикулярное к наружной плоскости поверхности адсорбента x, y, проходящей через наружные силовые центры), так и от степени заполнения моно- и поли-слоев.

Вторым этапом расчета является вычисление функций распределения для системы адсорбент—адсорбат методами статистической механики на основании выбора определенных моделей движения в адсорбционном комплексе. Этот выбор и расчеты (полная или частичная локализация, различная степень заторможенности вращения, величины частоты колебаний и либрации, возможность поступательных движений и их ограничения областями миграций на поверхности адсорбента), вообще говоря, можно обосновать потенциальными функциями Ф (x, y, z). Найдя далее функцию состояний (распределения) адсорбционной системы и ее зависимость от температуры, можно найти химический потенциал адсорбата и вычислить все термодинамические свойства адсорбционной системы: константу равновесия, энтропию, теплоту адсорбции, теплоемкость.

Однако если можно отметить успешную разработку методов расчета функций состояний и констант равновесия, например, в работах Хилла [61], то полный теоретический расчет константы адсорбционного равновесия был сделан нами лишь для простейшей системы одноатомная молекула (аргон) — графит и только для малых заполнений [62]*.

Изменение химического потенциала $\Delta\mu$ при переходе газа из стандартного состояния p^0 на поверхность при заполнении θ:

$$\Delta\mu = -RT \ln\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \frac{f_a' \omega_m}{kT j_i} \frac{p^0}{\theta}, \tag{8}$$

где m — масса молекулы адсорбата, ω_m—площадь, занимаемая ею в плотном монослое, j_i — функция состояний для внутренних степеней свободы молекулы в газе, а f_a' — функция состояний адсорбированной молекулы на единице поверхности. В выражение для классической функции состояний:

$$f_{\text{класс}} = \frac{1}{h^n} \int \ldots \int e^{-\frac{H}{kT}} dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n, \tag{9}$$

было введено выражение для функции Гамильтона

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \Phi(x, y, z), \tag{10}$$

в котором выражение потенциальной энергии Ф было вычислено по уравнению (1) при определении предэкспоненциальной константы отталкивания из условия равновесия (2). Интегрирование по компонентам импульса и графическое интегрирование по координатам позволило найти $f_{\text{класс}}$ в (9). Далее для учета квантового состояния колебаний молекулы адсорбата было использовано приближение [63]

$$f = f_{\text{класс}} \nu^{**}, \tag{11}$$

* В последнее время Д. П. Пошкусом и автором закончен соответствующий расчет и для многоатомной молекулы бензола, давший также удовлетворительные результаты.

где квантово-механический фактор

$$\nu^{**} = \frac{f_{\text{гарм. осц. квант.}}}{f_{\text{гарм. осц. клас.}}} \tag{12}$$

равен отношению функций состояний гармонического осциллятора в квантово-механической и классической формах, вычисленных из формы поверхности Ф вблизи минимума.

Считая j_i неизменяющейся при адсорбции и принимая $\omega_m = 12{,}8$ Å^2 (для гексагональной упаковки атомов аргона в монослое [3]), мы вычислили зависимость $\Delta\mu$ от θ. Анализ сделанных допущений показал [64], что отклонение этой зависимости от полученной из экспериментальной изотермы [3] не выходит за пределы погрешностей теоретического расчета.

При соответствующих уточнениях модели и расчета и при учете в функции состояний взаимодействий адсорбат—адсорбат и полимолекулярной адсорбции можно надеяться на решение задачи полного теоретического расчета адсорбционного равновесия.

Оценка энтропии адсорбата на основании модели адсорбционного комплекса и измерений теплоемкости адсорбционных систем. Другой подход к расчету адсорбционных равновесий заключается в вычислении энтропии адсорбата методами статистической механики исходя из избранной модели движения в адсорбционном комплексе (нелокализованная или локализованная адсорбция, трансляционные, вибрационные, ротационные и либрационные движения). Обычно здесь применяется метод, основанный на более или менее произвольном выборе такой модели, причем единственным критерием ее правильности служит сопоставление вычисленных значений энтропии с определенными из опыта [65]. В принципе важным шагом вперед здесь было бы исследование движений адсорбционных комплексов методами молекулярной спектроскопии [66—68]. Пока в этом направлении делаются лишь первые попытки [67, 68].

Можно надеяться также получить важные сведения о состоянии адсорбционных комплексов из измерений теплоемкостей адсорбционных систем в зависимости от температуры и заполнения [69]. Измерения теплоемкости систем вода — пористый кристалл [68], вода — силикагель [70], бензол — силикагель и гексан — силикагель [71] в зависимости от заполнения при обычной температуре показали, что средняя мольная теплоемкость адсорбата (определенная при допущении, что в первом приближении теплоемкость адсорбента остается неизменной) при всех заполнениях, в особенности при малых, больше теплоемкости этих веществ в состоянии обычных жидкостей. Только при полном насыщении (при $p/p_s = 1$) средняя мольная теплоемкость адсорбата становится равной мольной теплоемкости соответствующей жидкости. Это указывает, по-видимому, на быстрое изменение характера движения адсорбционных комплексов с температурой. При больших заполнениях пор силикагеля значения теплоемкости соответствуют состоянию сильно растянутых жидкостей в соответствии с представлениями теории капиллярной конденсации [70]. На рис. 16 представлены некоторые результаты, полученные в наших работах [70, 71].

Полуэмпирическое описание адсорбционных равновесий для локализованной и нелокализованной адсорбции. Полный теоретический расчет констант адсорбционного равновесия, как отмечено выше, выполнен приближенно и лишь для простейшего случая. Поэтому представляет интерес и полуэмпирический путь, при котором теоретически выводится лишь общий вид изотермы адсорбции, а значения константы находятся обработкой экспериментальной изотермы. Этим путем были получены для локализо-

ванной моно- и полимолекулярной адсорбции на однородной поверхности уравнения Лэнгмюра и БЭТ [72], в которых, однако, не учтены взаимодействия адсорбат—адсорбат вдоль поверхности. Приближенный учет влияния этих взаимодействий позволил нам обобщить уравнения Лэнгмюра и БЭТ, введя, наряду с константой равновесия адсорбат—адсорбент K_1, константу равновесия адсорбат-адсорбат K_n [73]:

$$h = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)(1+K_n\theta)}. \tag{13}$$

Здесь $h = p/p_s$ (для паров) или p (для газов). При $K_n = 0$ это уравнение переходит в уравнение Лэнгмюра. Для полимолекулярной адсорбции такой же приближенный учет взаимодействия адсорбат-адсорбат в первом слое приводит к уравнению изотермы [73]

$$h = \frac{z(1-h)}{K_1(1-z)(1+K_n z)}, \tag{14}$$

где $z = \theta(1-h)$. При $K_n = 0$ это уравнение переходит в уравнение БЭТ *.

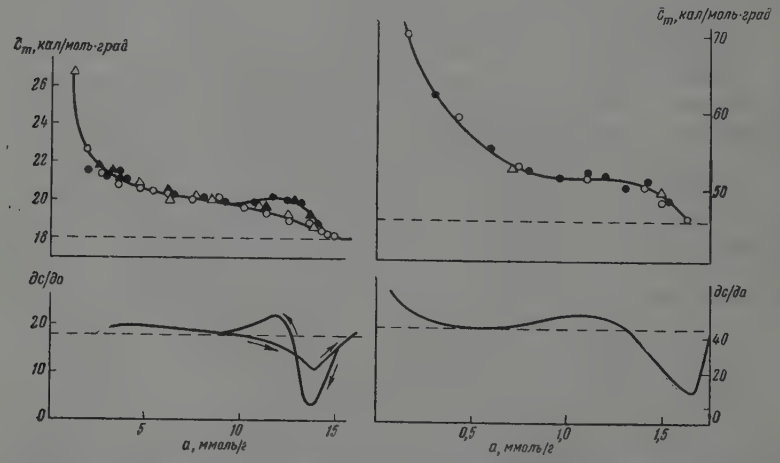


Рис. 16. Зависимости теплоемкости адсорбционных систем силикагель—вода (слева) и силикагель — *н*-гексан (справа) от заполнения. Вверху $\bar{c}_m$ — средние мольные, внизу $дc/да$ — дифференциальные мольные величины теплоемкостей

Уравнения (13) и (14) описывают изотермы с выпуклым началом (K_1 велико, $K_n < 1$), с вогнутым началом и одним (13) или двумя (14) перегибами ($K_n > 1$) (см. например, рис. 2) и, наконец, повсюду вогнутые изотермы ($K_1 \ll 1$, $K_n \gg 1$).

Для приближенного описания мономолекулярной нелокализованной адсорбции на однородной поверхности с учетом взаимодействия адсорбат—адсорбат удобно уравнение Хилла [75] и де-Бура [76]

$$h = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} e^{\frac{\theta}{1-\theta} - K_2\theta}, \tag{15}$$

в котором $K_2 = a_2/kTb_2$, где a_2 и b_2 — константы уравнения двумерного состояния типа ван-дер-Ваальса **. Для приближенного описания поли-

* Приведенное в [74] уравнение изотермы адсорбции получено без учета взаимодействий адсорбат—адсорбат и представляет поэтому лишь частный случай уравнения БЭТ для малых K_1.

** Для малых θ (15) переходит в (13).

молекулярной адсорбции с учетом взаимодействия адсорбат—адсорбат в первом слое удобно уравнение Хилла [75].

$$h = \frac{z(1-h)}{K_1(1-z)} e^{\frac{z}{1-z} - K_2 z}, \tag{16}$$

где, как и в (14), $z = \theta(1-h)$. Для сопоставления с опытом уравнения (13), (14), (15), (16) удобно применять в следующих линейных формах [27]:

$$\frac{\theta}{h(1-\theta)} = K_1 + K_1 K_n \theta; \tag{13'}$$

$$\frac{z(1-h)}{h(1-z)} = K_1 + K_1 K_n z; \tag{14'}$$

$$W(\theta, h) = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln\frac{\theta}{1-\theta} - \ln h = \ln K_1 + K_2\theta; \tag{15'}$$

$$V(z, h) = \frac{z}{1-z} + \ln\frac{z}{1-z} - \ln\frac{h}{1-h} = \ln K_1 + K_2 z. \tag{16'}$$

Все эти уравнения содержат три константы: две константы равновесия K_1 и K_n или K_1 и K_2, а также константы a_m (емкость плотного монослоя),

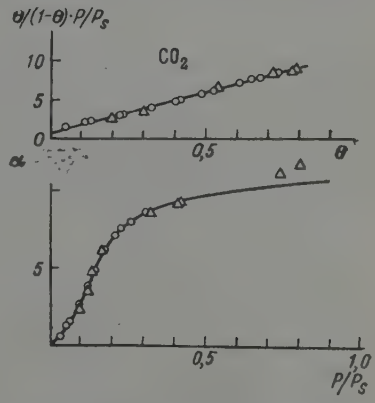


Рис. 17. Вверху: спрямление экспериментальной изотермы адсорбции пара CO_2 на графитированной саже при — 79° в координатах уравнения (13′). Внизу: сопоставление построенной по этому уравнению изотермы адсорбции с экспериментальными точками. Величина адсорбции α выражена в μM на $м^2$

нужную для определения из опытных величин адсорбции a_m степени заполнения $\theta = a/a_m$. Если известна удельная поверхность адсорбента $s = a_m\omega_m$, где ω_m — площадь, занятая молекулой в плотном монослое, то от измеряемых относительных величин a можно перейти к абсолютным $\alpha = a/s$ и найти $\theta = \alpha/\alpha_m = \alpha\omega_m$. Величины a_m можно найти методом БЭТ лишь в том случае, когда взаимодействием адсорбат—адсорбат можно пренебречь по сравнению с взаимодействием адсорбат—адсорбент ($K_1 \gg 1$, $K_n \approx 0$) [73]. Выбор величин ω_m связан с некоторыми затруднениями. Величины ω_m должны зависеть от строения поверхности адсорбента и от характера движений молекулы адсорбата именно у этой поверхности. Возможны различные состояния ориентации сложных молекул, т. е. различные α_m и ω_m, зависящие от заполнения.

Рассмотрим некоторые примеры преимущественно локализованной и преимущественно нелокализованной адсорбции паров на наиболее однородной поверхности графитированных термических саж [27].

Адсорбция пара CO_2 при —79° (см. рис. 6) ограничивается вплоть до $p/p_s \approx 0{,}5$ монослоем. Она лучше всего описывается приближенным уравнением локализованной адсорбции (13) при $\omega_m = 14{,}1$ Å². На рис. 17 показано спрямление этой изотермы в координатах уравнения (13′). Построенная по полученным отсюда константам $K_1 = 1{,}1$ и $K_n = 8{,}6$ изотерма адсорбции описывает экспериментальную изотерму до $\theta \approx 0{,}8$.

Более слабая адсорбция пара NH_3 при —79° С (см. рис. 7) полимолекулярна и лучше описывается уравнением (16) при $\omega_m = 16$ Å^2. На рис. 18 показано спрямление экспериментальной изотермы в координатах уравнения (16′). Построенная по полученным отсюда константам $K_1 = 0{,}042$ и $K_2 = 7{,}85$ изотерма описывает экспериментальную изотерму до $\theta = 2{,}2$.

Изотерма адсорбции пара азота при —195°, как видно из рис. 2, имеет по крайней мере две четкие волны. Если допустить, что этим волнам соответствует последовательное заполнение преимущественно первого, а затем преимущественно второго слоя, то можно описать эти области изотермы как локализованную адсорбцию азота сначала на поверхности графита,

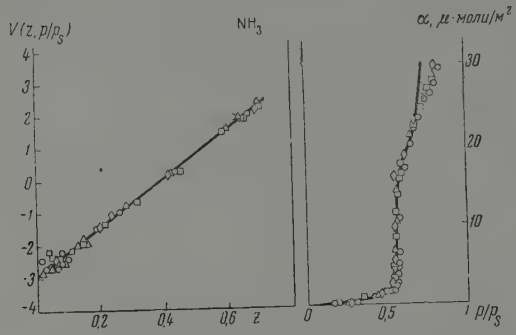


Рис. 18. Слева: спрямление экспериментальной изотермы адсорбции пара NH_3 на графитированной саже при — 79° в координатах уравнения (16′) Справа: сопоставление построенной по этому уравнению изотермы адсорбции с экспериментальными точками

а затем на поверхности первого слоя [5, 77]. Принимая $\omega_m = 16{,}2$ Å^2, $\alpha_m = 10{,}23$ μ *мол/м*^{2}, получаем для заполнения первого слоя $\theta' = \alpha/10{,}23$, а для заполнения второго слоя $\theta'' = \frac{\alpha - 10{,}23}{10{,}23}$. Находя далее $z' = \theta'(1 - h)$ и $z'' = \theta''(1 - h)$, можно построить первую и вторую волны изотермы в координатах уравнения (14′) *.

Уравнение (13) особенно хорошо описывает первую волну этой изотермы до $\alpha = 9{,}2$ μ *моль/м*^{2} при несколько большем значении $\omega_m = 18$ Å^2 ($K_1 = 900$ и $K_2 = 8{,}0$) [5]. Уравнение (13) при этих значениях констант является прекрасной интерполяционной формулой для построения этой области изотермы адсорбция пара азота (в области очень малых θ остаточная неоднородность поверхности, усиливая адсорбцию, несколько завышает опытную изотерму по сравнению с вычисленной). Таким образом, адсорбция пара азота на базисной грани графита при —195° может быть приближенно описана как локализованная с взаимодействием вдоль этой грани. Более полное теоретическое описание этих волнообразных изотерм требует детального учета изменения потенциальной энергии адсорбции и характера движения молекул адсорбата в зависимости как от расстояния от поверхности адсорбента, так и от заполнения всех слоев.

* * *

Получение адсорбентов с однородной поверхностью и разработка приемов химического модифицирования поверхности адсорбентов позволяют получать вполне воспроизводимые свойства адсорбционных систем, которые можно выразить абсолютными величинами, имеющими характер физико-химических констант. Это выдвигает на первый план химию поверхности и задачу теоретического вычисления этих абсолютных адсорбционных свойств системы адсорбент — адсорбат только из структурных, электрических и магнитных свойств ее компонентов.

---

*Для первой волны $h \ll 1$ и $z' = \theta'$, а уравнение (14′) близко к (13′).

Вычислены величины потенциальной энергии адсорбции простых и сложных неполярных и полярных молекул на графите и ряда насыщенных и ароматических углеводородов на окиси магния. Как величины энергии адсорбции, так и ее изменения при ассоциации молекул адсорбата находятся во всех сорока двух рассмотренных случаях в хорошем соответствии с измеренными теплотами адсорбции.

При адсорбции на гидроокисях важную роль играет дополнительное взаимодействие молекул, в особенности имеющих резко неравномерное распределение электронной плотности, с гидроксильными группами поверхности. Найдено соответствие между дифференциальными теплотами заполнения поверхности и смещением частоты валентных колебаний гидроксильных групп поверхности кремнезема при адсорбции различных паров. Сделаны попытки учесть энергию этого взаимодействия с помощью полуклассической модели молекулы адсорбата и модели, основанной на расчете электронной структуры молекулы адсорбата методом молекулярных орбит.

Попытка полного теоретического расчета константы равновесия адсорбции для простейшего случая дала обнадеживающие результаты. Весьма важны здесь также исследования инфракрасных спектров и теплоемкостей адсорбционных комплексов. Обработка экспериментальных изотерм адсорбции с помощью приближенных уравнений, учитывающих взаимодействия адсорбат—адсорбат, позволило описать и выявить случаи преимущественно локализованной и нелокализованной адсорбции на однородной поверхности. Неоднородность поверхности увеличивает локализацию.

На сложном пути таких исследований неизбежны трудности и разочарования, однако количественные и качественные предсказания теории несомненно помогут понять природу этих интересных явлений и постепенно заменять опыты полуэмпирическими, а затем и теоретическими расчетами.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила
14.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Вестн. Академии наук СССР, № 10, 43, 1957.
2. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Ж. физ. химии, **30**, 2106, 1956; А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Коллоидн. ж., в печати.
S. Ross, W. Winkler, J. Colloid Sci. **10**, 319, 330, 1955; S. Ross, W. W. Pultz, J. Colloid Sci., **13**, 397, 1958.
4. R. A. Beebe, J. M. Holmes, J. Phys. Chem., **61**, 1684, 1957.
5. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, J. Phys. Chem., **65**, № 3, 1961.
6. R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc., A, **161**, 476, 1937.
7. J. G. Kirkwood, Phys. Z., **33**, 57, 1932.
8. A. Müller, Proc. Roy. Soc., A, **154**, 624, 1936.
9. A. D. Crowell, J. Chem. Phys. **26**, 1407, 1957.
10. L. A. Girifalco, R. A. Lad, J. Chem. Phys., 25, 693, 1956.
11. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1314; Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1196.
12. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии, **32**, 2824, 1958.
13. E.L. Pace, A. R. Siebert, J. Phys. Chem., **63**, 1398, 1959; **64**, 961, 1960.
14. J. G. Aston, J. Greyson, Proc. Second Internat. Congress on Surface Activity, **2**, стр. 39, London, 1957.
15. R. A. Beebe, D. M. Young, J. Phys. Chem., **58**, 93, 1954.
16. E. L. Pace, J. Chem. Phys., **27**, 1341, 1957.
17. C. H. Amberg, W. B. Spencer, R. A. Beebe, Canad. J. Chem., **33**, 305, 1955.
18. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 95, 1947.

19. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. В. Киселев, Коллоидн. ж., в печати.
20. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 1021; 1959, 787.
21. J. W. Ross, R. J. Good, J. Phys. Chem., 60, 1167, 1956.
22. R. A. Beebe, M. H. Polley, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2294, 1947.
23. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, А. Я. Королев, Коллоидн. ж., 20, 298, 1958.
24. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Докл. АН СССР, 120, 834, 1958.
25. W. B. Spencer, C. H. Amberg, R. A, Beebe, J. Phys. Chem., 62, 719, 1958.
26. R. A. Beebe, R. M. Dell, J. Phys. Chem., 59, 746, 754, 1955.
27. Р. А. Биби, А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, Дж. М. Холмс, Ж. физ. химии, в печати.
28. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., в печати.
29. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, № 2.
30. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Коллоидн. ж., в печати.
31. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Коллоидн. ж., в печати.
32. J. Mooi, C. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Chem., 57, 657, 1953.
33. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
34. W. J. C. rr, Proc. Roy. Soc., A, 173, 349, 1939.
35. B Hayakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 236 1957.
36. B. B. Fisher, W. G. McMillan, J. Chem. Phys., 28, 562, 1958.
37. J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent, Trans. Faraday Soc., 24, 92, 1928.
38. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 34, 2817, 1960.
39. S. D. L. Schreiner, C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 49, 292, 1953.
40. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Коллоидн. ж. 22, 25, 1960.
41. Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 34, 2640, 1960.
42. А. В. Киселев, Я. Коутецки, Й. Чижек, Докл. АН СССР, 137, 1961.
43. Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 34, 2646, 1960.
44. См. обзор А. В. Киселева, в Сб. «The Structure and Properties of Porous Materials», p. 125, Ed. D. H. Everett, F. Stone, London, 1958.
45. А. В. Киселев, Коллоидн. ж., 2, 17, 1936.
46. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. ж., 22, 403, 1960.
47. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, в сб.; «Proc. Second Internat. Congress on Surface Activity», vol. 2, p. 204, London, 1957, Коллоидн. журн. 21, 581, 1959.
48. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж., 23, № 6, 1961.
49. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. ж. (в печати).
50. R. McDonald, J. Amer. Chem. Soc., 79, 850, 1958; J. Phys. Chem., 62, 1168, 1958.
51. G. J. C. Frohnsdorff, G. L. Kington, Trans. Faraday Soc., 55, 1173, 1959.
52. А. Н. Теренин, в Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», ред. А. В. Киселев, стр. 206, Изд-во МГУ, 1957; В. Н. Филимонов, Оптика и спектроскопия, 1, 490, 1956.
53. Я. Коутецки, Й. Чижек, Ж. физ. химии (в печати).
54. И. Ю. Бабкин, В. С. Васильева, И. В. Дрогалева, А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 129, 131, 1959.
55. А. В. Киселев, Доклад, представленный на Третий Международный конгресс по поверхностной активности. Кельн, 1960 г.
56. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 129, 357, 1959.
57. В. И. Лыгин, А. В. Киселев, Коллоидн. ж. (в печати).
58. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, А. Я. Королев, Докл. АН СССР, 136, 373, 1961.
59. В. С. Васильева, И. В. Дрогалева, А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 136, № 4, 1961.
60. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, Ж. физ. химии (в печати).
61. T. L. Hill, J. Chem. Soc., 16, 181, 1948; J. W. Drennan, T. L. Hill, J. Chem. Soc., 17, 775, 1949.
62. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Докл. АН СССР, 132, 876, 1960.
63. K. S. Pitzer, W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 10, 428, 1942.
64. Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, Ж. физ. химии (в печати).
65. Ч. Кембол, Сб.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования, стр. 256, ИИЛ, 1955; S. Kruijer, Entorpie en Beweeglijkheid bij Adsorptie op Actieve Kool, Диссертация, Central Laboratorium van de Staatsmijnen in Limburg.

66. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. ж. 23, № 2, 1961.
67. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. ж. (в печати).
68. L. K. Kington, в сб.: «The Structure and Properties of Porous Materials», p. 274, Ed. D. H. Everett, F. Stone, London, 1958; G. J. C. Frohnsdorff, G. L. Kington, Proc. Roy Soc., A247, 469, 1958.
69. L. E. Drain, J. A. Morrison, Trans. Faraday Soc., 49, 654, 1953.
70. Г. И. Березин, А. В. Киселев, В. А. Синицын, Докл. АН СССР, 135, 638, 1960.
71. Г. И. Березин, А. В. Киселев, В. А. Синицын, Ж. физ. химии (в печати).
72. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, 1948.
73. А. В. Киселев, Коллоидн. ж., 20, 338, 1958; А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1520.
74. А. А. Воскресенский, Докл. АН СССР, 119, 724, 1958.
75. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 14, 441, 1946.
76. J. H. de Boer, The Dynamical Character of Adsorption, Oxford, 1953.
77. А. В. Киселев, Е. В. Храпова, Коллоидн. ж., 23, № 2, 1961.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМУ СОПРЯЖЕННЫХ π-СВЯЗЕЙ

П. П. Шорыгин, В. П. Рощупкин, В. А. Петухов и З. С. Егорова

Уже давно было известно, что атомные группы, присоединенные к бензольному кольцу, оказывают большое влияние на химические свойства ароматических соединений. Применение различных физических методов позволило более разносторонне изучить влияние заместителей. Однако современные возможности этих методов в большинстве случаев еще недостаточны для того, чтобы уловить различия в состоянии отдельных химических связей сложных молекул, обусловленные наличием тех или иных заместителей.

Возможность весьма точного измерения колебательных частот (до $\pm 0{,}2$ *см*$^{-1}$) создавала надежду на то, что колебательные спектры могут в дальнейшем послужить особенно чувствительным критерием для суждений о подобных различиях. Однако реализация этих возможностей встречает большие трудности. Пока во многих случаях ограничиваются изучением некоторых частот более или менее локальных колебаний, характерных для определенных групп атомов и мало зависящих от строения остальной части молекулы, не прибегая к вычислению коэффициентов упругости связей. Так, изменение частоты двойной связи при замене одного из соседних атомов часто принимают за признак или даже за меру изменения жесткости этой связи. Однако подобные допущения могут привести к ошибочным заключениям в связи с неполной локальностью колебания. Между тем расчет коэффициентов упругости достаточно высокой точности не всегда возможен.

Более благоприятны условия для интерпретации различий в частотах двойных и тройных связей в тех случаях, когда две взаимодействующие группы (например, CN и заместитель X) разделены жесткой цепочкой сопряженных кратных связей. Это имеет место, в частности, в молекулах пара-дипроизводных бензола, например в X—⟨⬡⟩—C≡N. Несмотря на то, что группы X и CN разделены системой связей из многих звеньев, здесь отчасти сохраняется возможность взаимного влияния X и CN. В то же время различия в массе атомов группы X и в жесткости связей C—X при разных X практически не должны влиять на частоту CN. В самом деле, опыт показывает, что изменение массы атома X примерно в сто раз при переходе от X=H к X=Br, J очень мало отражается на частотах групп C≡N, C=O, NO_2 (следует отметить, что атомы Br и J сравнительно мало влияют и на другие свойства ароматических соединений). Стерические влияния X на Y и поворотная изомерия в молекулах X—⟨⬡⟩—Y в большинстве случаев могут не приниматься во внимание.

Таким образом, влияние заместителей X на частоты группы Y (CN, NO_2, CO, NH, OH и др.) в изолированных молекулах n-X.C_6H_4·Y можно приписать в основном изменению жесткости самих связей C≡N, N—O и т. д. Меньшую роль может играть изменение жесткости соседней связи (например, связи $C_{ар}$—C в группе $C_{ар}$—CN). По изменению частоты можно составить приблизительное представление о влиянии заместителей

на состояние связей в группе Y. Точную оценку сделать, конечно, труднее *.

Спектры поглощения и некоторые оптические свойства ароматических соединений более чувствительны к влиянию заместителей, чем частоты в колебательных спектрах. Несмотря на трудности в интерпретации спектров поглощения в некоторых случаях удается извлечь из них ценную информацию — не только о возбужденном, но отчасти и об основном состоянии молекул.

Привлечение различных методов позволяет получить более разностороннее представление о взаимном влиянии атомов в сложных молекулах, а также дает возможность контролировать заключения, сделанные на основе одного метода, другими средствами. Последнее в особенности желательно потому, что каждый из методов имеет свои ограничения и свои возможные источники ошибок и неточностей.

В этой работе была изучена группа пара-производных нитробензола $X-C_6H_4-NO_2$ с различными заместителями X. Исследование этих соединений представляет интерес не столько с точки зрения изучения их индивидуальных свойств, сколько с точки зрения возможности охарактеризовать важнейшие типы сочетания атомных групп, которые в разных комбинациях входят в большое число подобных и более сложных органических соединений.

Для исследованных соединений ** в табл. 1 приведены следующие величины:

1) Разность ($\Delta\omega_s$ в $см^{-1}$) между значениями частоты валентного симметричного колебания нитрогруппы соединения $X-C_6H_4-NO_2$ и незамещенного нитробензола по измерениям спектров комбинационного рассеяния (раман-спектров) бензольных растворов; точность $\pm$ 0,5—1 $см^{-1}$ (цифры со знаком * получены измерением инфракрасных спектров). При наличии дублетов дано промежуточное значение частоты, отмеченное знаком $\sim$. Частота ω_s незамещенного нитробензола в бензольном растворе 1347,5 $см^{-1}$.

2) Разность ($\Delta\omega_{as}$ в $см^{-1}$) между значениями частоты валентного антисимметричного колебания нитрогруппы соединения $X-C_6H_4-NO_2$ и нитробензола по измерениям инфракрасных спектров поглощения *** бензольных растворов; точность ± 2 $см^{-1}$. Частота ω_{as} нитробензола составляет 1533 $см^{-1}$,

3) Коэффициент интегральной интенсивности (I_s) линии комбинационного рассеяния ****, имеющей частоту ω_s.

---

* Одна из причин этого кроется в сложности учета влияния междумолекулярного взаимодействия на частоты, которые обычно измеряются у растворов; для того чтобы уменьшить влияние растворителей, мы пользовались по возможности индифферентными растворителями.

** Многие соединения были любезно предоставлены рядом исследователей. В числе их Т. И. Амбруш и М. А. Гейдерих (X = Ph, SO_2R, C:C·Ph, NRCHO, производные стильбена и азо- и гидразосоединения), Е. А. Смирнов (X = $CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4R$, $CO \cdot NR \cdot C_6H_4 \cdot OR$, $CH{:}N \cdot C_6H_4R$, $CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$), А. В. Домбровский (X = C:C·C:C, $C{:}CPh_2$), Э. П. Будовский (азлактон), Г. С. Тер-Саркисян (X = $(C{:}C)_3 \cdot Ph$), У. П. Хургин (X = OCOR), А. Х. Хоменко (X = CH_2NR_2, NHR), А. Н. Несмеянов и Р. В. Головня (*n*-нитрофенилферроцен). Авторы пользуются случаем выразить им благодарность.

*** Применялся двухлучевой спектрометр типа UR-10. Измерял Б. В. Лопатин.

**** За единицу принята 1/100 интенсивности линии 313 $см^{-1}$ CCl_4 в расчете на 1 *моль*. Измерялись спектры бензольных растворов, причем линия бензола 1176 $см^{-1}$ служила внутренним эталоном; ее интенсивность составляет 25 единиц. Возбуждение спектра линией ртути 4358 Å.

Для измерений применялся фотоэлектрический спектрофотометр, включающий трехпризменный спектограф ИСП-51 с линейной дисперсией 28 А/*мм* в области 4500Å. Ширина щеля при измерениях интенсивности 30 $см^{-1}$. Осветительная установка с всесторонним освещением объекта позволяла избежать ошибок при измерениях линий с разной степенью деполяризации. Точность измерений $\pm$ 10%.

Для дублетных линий в таблице дана суммарная интенсивность обоих компонентов.

Таблица 1*

Группа X в $O_2N-C_6H_4-X$	Валентные колебания нитрогруппы			УФ спектры поглощения **					$\Delta\mu$	$\sigma_{пара}$
	$\Delta\omega_s$	$\Delta\omega_{as}$	I_s	λ_1; $\left(\frac{\varepsilon_1}{1000}\right)$	f_1	λ_2; $\left(\frac{\varepsilon_2}{1000}\right)$	λ_3; $\left(\frac{\varepsilon_3}{1000}\right)$	$\Delta\lambda_1$		
·H	0	0	700	2520 (9,6)	0,27	[2100 (10)]	1960 (20) 1745 (30)	0	0	0
·SO_2R	3	8	800	2470 (11,5)	0,34	—	—	—	—	0,6
·$CONH_2$	—1 *	—	—	2520 (12,5)	—	—	—	~0	—	0,3
·F	0	0	900	2580 (8,5)	0,23	—	—	~80	0,1	0,05
·COOEt	~0	—2	1000	2540 (14)	0,36	1870 (28)	—	~50	—	0,5
·CHO	~ —2	2	1000	2580 (17)	0,41	1925 (23)	—	~80	—0,1	0,4
·CH_2Cl	—1	—4	1100	2580 (12)	0,31	[2150 (10)]	2000 (16) 1820 (25)	~80	0,1	0,2
·CCl_3	—	—	—	2550 (14,5)	—	—	—	~50	—	0,4
·OCOR	1	1	1200	2640 (10,2)	0,29	—	—	120	—	—
·Cl	~ —1	—3	1400	2670 (11)	0,29	2160 (11)	2000 (14) 1810 (24)	130	0,15	0,2
·CH_2 NH—C_6H_4—R	—4	—9	—	[2600 (15)]	—	2450 (18)	—	—	—	—
·R	—2	—8	1450	2650 (10,2)	0,28	2130 (8,5)	2000 (13) 1770 (26)	130	0,1	—0,15
·CR_3	—2	—8	1500	2650 (10,5)	0,29	—	—	130	[illegible]	—0,2
·CH_2NR_2	—2	—8	1550	2620 (10,5)	0,30	2130 (8)	—	120	—	—
·Br	~3	2	1600	2700 (12)	0,30	—	—	170	0,15	0,25
·CO NR—C_6H_4—OR	—1	~ —9	2000	[3000 (5)]	—	2410 (15,3)	—	—	—	—
·J	0	~ —2	2700	2880 (12,5)	0,32	—	—	340	0,4	0,3
·CH_2J	—3	—5	2800	2660 (12,5)	0,40	[2200 (10)]	1940 (32) 1750 (24)	160	0,2	—
·OH	—5	~ —10	3200	2850 (10,5)	0,26	2190 (9)	—	390	0,7	—0,35
·C : C	—2,5	—	3500	2900 (16)	0,4	—	—	400	0,35	0
·OR	—5	~ —16	4000	2920 (12)	0,29	2200 (9)	—	460	0,45	—0,25
·OEt	~ —6	~ —18	4200	2950 (12,3)	0,30	2200 (9)	1880 (21)	480	—	—0,25

* В таблице в формулах метильная группа обозначена буквой R; атомы H при углероде в большинстве формул опущены; обозначения бензольного кольца — шестиугольник или Ph.

** λ, ε и f даны для растворов в гептане, а $\Delta\lambda_1$ — для растворов в бензоле; λ_1 незамещенного нитробензола в бензольном р-ре — около 2620 А. Знаком + отмечены полосы поглощения, имеющие тонкую структуру; в таблицах даны λ и ε наиболее интенсивной компоненты. В квадратных скобках — положение перегиба кривой поглощения.

Таблица 1 (*продолжение*)

Группа X в $O_2N-C_6H_4-X$	Валентные колебания нитрогруппы			УФ спектры поглощения					$\Delta\mu$	$\sigma_{пара}$
	$\Delta\omega_s$	$\Delta\omega_{as}$	I_s	λ_1; $\left(\frac{\varepsilon_1}{1000}\right)$;	f_1	λ_2; $\left(\frac{\varepsilon_2}{1000}\right)$	λ_3; $\left(\frac{\varepsilon_3}{1000}\right)$	$\Delta\lambda_1$		
$\cdot O-C_6H_5$	−5	−9	4000	2930 (15)	0,37	2180 (12)	1830 (12)	420	0,6	−0,3
$\cdot Ph$	−1,5	−8	5500	2940 (18)	0,45	2220 (12)	—	440	0,3	~0
$\cdot NHCOR$	−1 *	—	—	3000 (15,4)	0,44	2240 (12)	—	520	—	~0
$\cdot NRCHO$	~ −10	~ −18	6000	3040 (12)	0,35	2240 (9)	—	540	—	—
$\cdot SH$	−7,5	—	6000	3050 (12,7)	0,32	2240 (6)	—	560	—	0,4
$\cdot SR$	−8	−12	17000	3260 (15)	0,30	2200 (8)	—	780	0,6	−0,05
$\cdot C:N-C_6H_4-R$	−4	−5	18000	3530 (9) 2900 (10,5)	0,18 0,35	2550 (13)	—	—	—	—
— ферроцен	−8	−10	—	3900 (4) 3120 (16,5)	0,06 0,37	2800 (11)	—	—	—	—
$\cdot NH_2$	−12	−16	20000	3200 (16)	0,37	2260 (8,5)	1940 (19)	820	1,0	−0,65
$\cdot N:N-C_6H_5$	−3 *	0	—	3250 (24)	0,64	2140 (13)	—	740	0,4	—
$\cdot C:C\cdot C:C$	−6,5	−9	22000	3300 (22) 3130 (21) }	0,60	2340 (14)	—	760	—	—
$\cdot C:C-C_6H_5$	−6	−10	22000	3300 (18,7)	0,52	2380 (12)	1985 (34)	720	0,5	—
$\cdot NH\cdot NH\cdot Ph$	−16	~ −18	38000	3300 (15,7)	0,47	2280 (12)	—	890	—	—
$\cdot NH\cdot NH_2$	−19	−15	45000	3350 (19)	0,47	2250 (11)	—	870	—	−0,65
$\cdot C:C(Ph)_2$	−6	−10	66000	3450 (20)	0,50	2400 (17)	—	930	—	—
$\cdot NHR$	−21	~ −20	75000	3400 (18)	0,39	2220 (8)	—	1050	1,2	−0,7
$\cdot NHPh$	~ −26	−27	—	3530 (21)	0,42	2350 (8)	—	1130	0,8	−0,65
$\cdot NR_2$	−28	—	240000	3540 (20)	0,41	2280 (8)	1960 (21)	1180	1,4	−0,7
$\cdot NEt_2$	−29	~ −24	400000	3620 (22)	0,40	2320 (8)	—	1260	—	—
$\cdot C:C-C:O$	− 6	—	200000	3740 (35) +	0,8	2670 (11)	—	1200	—	—
$\cdot N(O)\cdot C(Ph)\cdot$										
$\cdot(C:C)_3\cdot Ph$	−8 *	−10	—	3940 (50) +	1,2	3060 (19)	2450 (15)	1430	—	—
$\cdot C:C-C_6H_4-NH_2$	−6	—	—	3830 (26)	0,6	2750 (11)	—	1380	—	—
$\cdot C:C-C_6H_4-NR_2$	−8	—	$5\cdot10^6$	4130 (28)	0,62	2890 (12)	1960 (31)	1680	—	—
$\cdot C:N-C_6H_4-NR_2$	−5 *	—	—	4350 (22)	0,5	2690 (24)	—	1800	—	—
$\cdot N:N-C_6H_4-NR_2$	−9 *	−5	—	4430 (32)	0,67	2780 (12)	—	2050	—	—

4) Характеристика интенсивных полос поглощения в ультрафиолетовой области для растворов в гептане *: длина волны λ в Å в скобках — значения $\varepsilon/1000$, где ε — молярный (десятичный) коэффициент поглощения в максимуме полосы; сила осциллятора f. Некоторые из спектров измерены в области до 1700 Å. Кривые поглощения см. на рис. 1—5.

5) Разность ($\Delta\lambda_1$ в Å) между значениями λ_1 соединений X–⟨⟩–NO_2 и нитробензола по измерениям бензольных растворов **.

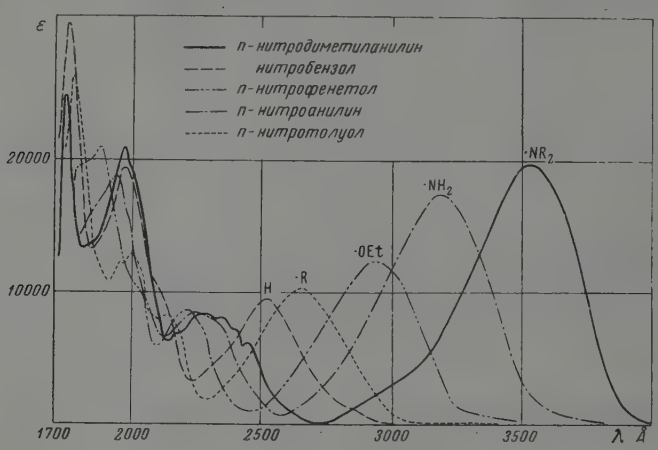


Рис. 1. Спектры поглощения соединений типа O_2N–⟨⟩–X (на графиках на кривых указаны заместители X)

6) Разность ($\Delta\mu$) между наблюдаемой величиной дипольного момента μ соединения X –⟨⟩–NO_2 и векторной суммой моментов X–⟨⟩ и ⟨⟩–NO_2 (в дебаях); вычислено по литературным данным для μ в бензольных растворах, а также по нашим измерениям ***.

$\Delta\mu$ характеризует смещение электронов в молекулах X —⟨⟩—NO_2 в направлении от X к NO_2, обусловленное одновременным наличием групп X и NO_2, и может рассматриваться как результат взаимодействия этих групп.

7) Константы Хаммета σ пара, характеризующие влияние заместителей X на реакционную способность групп Y в молекулах X–⟨⟩–Y (взяты средние значения, определенные по реакциям электроотрицательных групп Y, например COOH, по литературным данным).

Данные о рефракции некоторых нитросоединений можно найти в статье [2].

---

* Применялись фотоэлектрические спектрофотометры СФ-4 и СП-41. Последний включает вакуумный двойной монохроматор с призмами из LiF; использовался для области 1700—2300 Å. Спектр *n*-нитробензотрихлорида — по литературным данным.

** Выбор растворителя здесь определялся необходимостью сопоставления данных ультрафиолетовых спектров и I_s.

*** Измерения дипольных моментов *n*-йоднитробензола (3,04 дебая), *n*-нитротиоанизола (4,45 дебая) и *n*-нитробензилйодида (3,72 дебая по измерениям В. Н. Васильевой) произведены в бензольных растворах при 25°С с применением гетеродинного метода на установке, сконструированной В. Г. Васильевым [1]; определялась разность между молярной поляризацией и молярной рефракцией.

Характеризуя общую картину (тенденции) зависимости свойств соединений X–⟨⟩–NO_2 от типа заместителей X, следует, прежде всего, отметить, что электроположительные и электроотрицательные заместители влияют на частоту нитрогруппы (и также на отклонения от аддитивности в дипольных моментах и на реакционную способность) в большинстве слу-

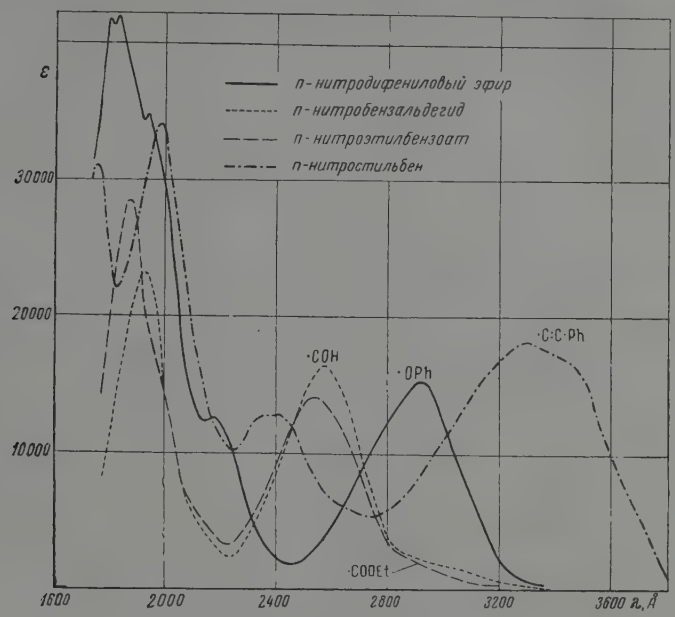


Рис. 2. Спектры поглощения

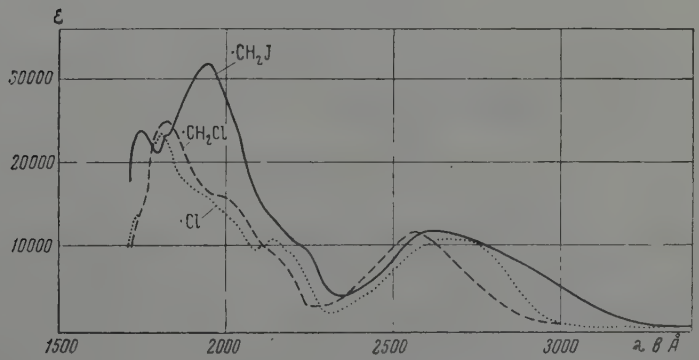


Рис. 3. Спектры поглощения

чаев в противоположных направлениях, а на оптические свойства (интенсивность линии комбинационного рассеяния нитрогруппы, поляризуемость, положение и интенсивность полос поглощения) — в одинаковом направлении.

Во всех случаях в молекулах X–⟨⟩–NO_2 влияние электроположительных заместителей гораздо сильнее, чем электроотрицательных (в молекулах X–⟨⟩–NR_2 — наоборот).

Сказанное выше качественно иллюстрируется рис. 6, который показывает, какая намечается тенденция в зависимости между аномалиями в дипольных моментах соединений PhX, $\Delta\mu_{PhX}$ (см. табл. 1 в статье [3]) и величинами I_{NO_2}, λ_1, ω_{NO_2} в молекулах X–⟨◯⟩–NO_2 и константами σ_n заместителей X.

Точки, соответствующие значениям I_{NO_2} и λ_1 для заместителей C_6H_5 и CH_2:CH, лежат значительно выше изображенных кривых. Такие заместители сравнительно мало влияют на дипольные моменты, частоты ни-

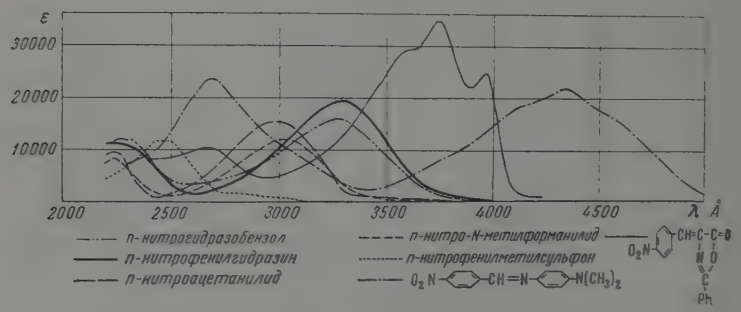


Рис. 4. Спектры поглощения

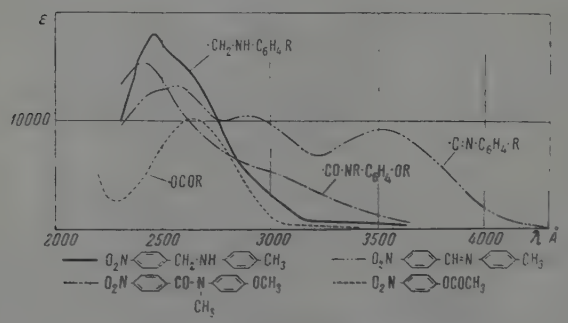


Рис. 5. Спектры поглощения

трогруппы и химические свойства, но сильно влияют на оптические свойства. Это в значительной степени относится также к заместителям типа CH:CH·Z, ·C_6H_4·Z, ·N:N·Z.

Генетическая связь между полосами поглощения незамещенного нитробензола и его производных в ряде случаев довольно очевидна (см. рис. 1). В тех случаях, когда заместитель X содержит большую систему сопряженных π-связей, для которой характерны весьма близкие уровни электронного возбуждения (т. е. полосы в длинноволновой области спектра), можно говорить скорее о спектре этой системы, модифицированном присоединением нитрофенильной группы. У некоторых соединений, при отсутствии сопряжения с этой группой, например у NO_2–⟨◯⟩–CH_2–NH–⟨◯⟩–R можно наблюдать простое наложение полос, характерных для нитрофенильной группы и для заместителя X (отклонения от аддитивности здесь, во всяком случае, невелики).

Атомы, непосредственно примыкающие к *n*-нитрофенильной группе, в большинстве случаев существенно влияют на частоты нитрогруппы и

очевидно, на состояние связей N—O; такие же атомы и группы атомов, присоединенные через промежуточное звено (т. е. через посредство других атомов), как правило, влияют значительно слабее. С увеличением числа промежуточных звеньев (даже если эти звенья являются двойными связями, сопряженными с бензольным кольцом) влияние быстро падает. Следует отметить, что к подобным выводам приводит и изучение дипольных моментов.

Относительно влияния различных типов заместителей на частоты нитрогруппы можно сказать еще следующее. Электроотрицательные группы влияют мало (в большинстве случаев незначительно повышая ω_{NO_2}); атомы галоидов влияют очень мало, а алкильные группы и группы типа CH_2Z незначительно снижают частоты. Системы π-связей CC (и также C:N и N:N) снижают частоты на 2—10 $см^{-1}$; с удлинением цепи π-связей влияние на ω_{NO_2} усиливается, но каждое новое звено дает все меньший эффект*.

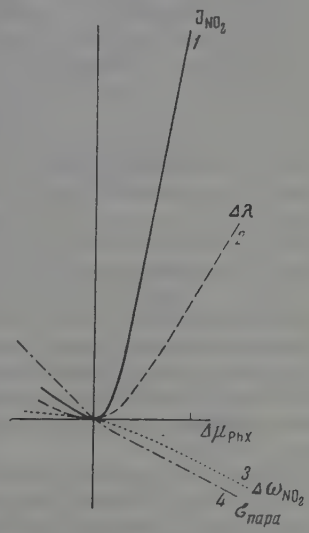


Рис. 6.

Влияние заместителей на оптические свойства имеет другие закономерности. Так, удлинение цепи сопряженных π-связей приводит к прогрессивному возрастанию экзальтации рефракции и коэффициентов интенсивности ряда раман-линий.

Электроположительные заместители существенно влияют на ω_{NO_2} и на оптические свойства; их влияние возрастает в ряду: $CH_3 < OH < SH < NH_2$. Следует отметить, что влияние метилирования этих групп на рассматриваемые свойства возрастает в такой же последовательности. Вообще в молекулах Z—NH—⟨⟩—NO_2 влияние группы Z гораздо более существенно, чем в молекулах Z—CH_2—⟨⟩—NO_2. Так, карбонильная группа, примыкающая к NH, резко ослабляет влияние атома азота на нитрофенильную группу (очевидно здесь доминирует взаимодействие атома азота с карбонильной группой). Подобно этому, влияние O·CO·R намного слабее, чем OR.

Алкильные группы X влияют на дипольные моменты нитросоединений как слабо-электроположительные. Различия между исследованными параметрами молекул с разветвленными и неразветвленными алкильными группами не превышают возможной ошибки опыта; различия в цитированных константах σ более существенны. Однако не следует забывать, что эти величины имеют весьма приближенный характер. Значения σ, нередко приводимые в литературе с точностью до третьего знака, могут

---

* Между влиянием заместителей на ω_s и ω_{as} наблюдаются некоторые различия; они могут быть связаны отчасти с небольшими вариациями углов O — N—O. Заметим, что ω_{as} должна быть менее зависимой от жесткости связи $C_{ар}$ — N.

Для суждения о влиянии заместителей на жесткость связей N — O можно использовать среднее арифметическое $\Delta\omega_s$ и $\Delta\omega_{as}$.

При наличии дублетов значения Δω не вполне надежны. Ниже указаны заместители X и соответствующие частоты компонент дублетов (курсив — для более интенсивной): Cl *1343,5* и 1357, *1529* и 1540; Br *1347* и *1356*; I *1345* и *1352*; OR 1500 и *1515*; OEt 1330 и *1344*, 1498 и *1519*; NHR 1310 и *1328*; *1511* и 1525; NHPh 1308 и *1328*; NEt_2 *1497* и *1521*; NRCHO 1322 и *1342*, 1504 и *1525*; NH-NHPh 1500 и *1520*; $N{:}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}NR_2$ *1338* и 1364; OH 1506 и *1526*; азлактон 1328 и *1345*

В таблице использовано промежуточное значение частоты (ближе к частоте более интенсивной компоненты дублета). Напомним, что ω_{as} определены в инфракрасных спектрах.

в этом отношении легко ввести в заблуждение и создать впечатление больших возможностей для независимой характеристики заместителей.

Во всяком случае, переход от CH_3 к $C(CH_3)_3$ связан с очень незначительными изменениями в признаках взаимного влияния атомных групп. Заметим, что другие замещения в метильной группе (переход к группам CH_2Z со сравнительно легкими атомами в группе Z) в большинстве случаев также мало сказываются на признаках ее влияния на систему π-связей. Однако введение тяжелых атомов существенно изменяет картину и в особенности сказывается на оптических свойствах.

Последовательности электроположительных заместителей, расположенных по степени их влияния на дипольные моменты, частоту и интенсивность линии нитрогруппы, спектры поглощения, экзальтацию рефракции (и также по величинам констант $\sigma_п$), довольно сходны. В отдельных случаях наблюдаются расхождения. Отчасти они объясняются различиями в условиях опытов (различия в растворителях и т. п.), которых, к сожалению, трудно избежать. Однако различия в условиях опытов не являются главной причиной таких расхождений. Можно отметить, что на дипольные моменты группа OH влияет сильнее, чем OR, а на оптические свойства — наоборот. Существенные различия между влиянием заместителей на химические и физические свойства можно отметить у ряда соединений (например, при X=SH, SR, C=C, C=C—Ph).

Более полное соответствие наблюдается в признаках влияния заместителей на различные оптические свойства молекул $X-C_6H_4-NO_2$. Следует заметить, что у монопроизводных бензола, PhX, наблюдались, напротив, значительные расхождения. Это связано с тем, что у соединений $X—C_6H_4—NO_2$ (в отличие от PhX) имеется близко расположенная интенсивная полоса поглощения, влияние которой на оптические свойства доминирует.

Судя по данным о зависимости интенсивности линии нитрогруппы в спектрах комбинационного рассеяния от частоты падающего света и о дисперсии показателя преломления, можно заключить, что ближняя интенсивная полоса поглощения пара-производных нитробензола в основном определяет интенсивность линии нитрогруппы (I_s), экзальтацию молекулярной рефракции и дисперсию.

Различия в интенсивности линии NO_2 у различных соединений $-C_6H_4-NO_2$ больше, чем это следует из соотношения $I \sim (\nu_1^2 - \nu^2)^{-2}$, и меньше, чем это следует из выражения

$$I \sim \nu_1^2 f_1^2 (\nu_1^2 - \nu^2)^{-4} \qquad (1)$$

Здесь ν — частота падающего света, ν_1 — частота максимума полосы поглощения.

Эти соотношения вытекают из результатов дифференцирования выражения для поляризуемости молекул

$$\alpha = \text{const} \sum_e \frac{f_e}{\nu_e^2 - \nu^2}$$

по ядерной координате Q:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} = \text{const} \sum_e \left[\frac{1}{\nu_e^2 - \nu^2} \frac{\partial f_e}{\partial Q} - \frac{2\nu_e f_e}{(\nu_e^2 - \nu^2)^2} \frac{\partial \nu_e}{\partial Q} \right]$$

Формула (1) более или менее удовлетворительно описывает зависимость I_{NO_2} от ν (при постоянном ν_1, т. е. у одного и того же соединения), но дает большие отклонения при изменениях ν_1 в условиях постоянства ν (т. е. в ряду нитросоединений $X-C_6H_4-NO_2$ с различными X и, следовательно, с различными ν_1, но при возбуждении спектра одной и той же частотой ν, равной 22938 *см*$^{-1}$). При учете различий в анизотропии тензоров рассеяния отклонения становятся еще более значительными.

Эти отклонения не носят характера совершенно случайного разброса точек; можно отметить постепенно возрастающее отклонение от прямой. В рамках полуклассической трактовки комбинационного рассеяния его можно объяснить снижением в ряду нитросоединений величины $d\nu_1/dQ$ (у соединений с особенно близкими полосами поглощения может сказываться также затухание).

По приблизительной оценке производная поляризуемости молекулы по ядерной координате $q_{N\text{-}O}$ для симметричного колебания нитрогруппы *n*-нитроанилина составляет около 100 Å^2; производная частоты электронного перехода ($d\nu_1/dq$) должна иметь порядок величины —20000 *см*$^{-1}$/Å; такая величина вполне возможна при изменениях равновесных расстояний между атомами N и O при электронном возбуждении на величину порядка 0,03—0,1 Å.

Выводы

1. Получены спектроскопические данные, позволяющие охарактеризовать различные атомные группы в отношении их влияния на систему сопряженных π-связей $C_6H_4 \cdot NO_2$.

Частоты «локальных» колебаний атомов группы Y в молекулах X—C_6H_4—Y могут дать ориентировочное представление о влиянии заместителей X на жесткость связей в группе Y.

2. Электроположительные и электроотрицательные заместители в молекулах X—C_6H_4—NO_2 влияют на оптические свойства в разной степени, но в большинстве случаев в одинаковом направлении, а на частоту NO_2 и также на химические свойства (σ_n) — в противоположных направлениях; влияние электроположительных заместителей на все свойства значительно сильнее, чем электроотрицательных.

3. Последовательности электроположительных заместителей, расположенных по степени их влияния на различные параметры молекул, во многом имеют сходство. Более полное соответствие наблюдается между различными оптическими свойствами.

Ближняя полоса поглощения *n*-нитроанилина и подобных ему соединений в основном определяет дисперсию показателя преломления, экзальтацию рефракции и интенсивность раман-линии нитрогруппы.

4. Разветвленные и неразветвленные алкильные группы влияют на физические свойства нитросоединений практически одинаково (как слабоэлектроположительные). Влияние метилирования на признаки влияния заместителей возрастает в ряду $CH_3 < OH < SH < NH_2$.

5. Заместители C_6H_5 и $CH_2{:}CH$ сравнительно мало влияют на дипольные моменты, частоты нитрогруппы и химические свойства, но сильно влияют на оптические свойства. Это в значительной степени относится и к заместителям типа $CH{:}CH \cdot Z$, $\cdot C_6H_4 \cdot Z$, $\cdot N{:}N \cdot Z$.

6. Взаимное влияние двух групп атомов на состояние химических связей в них ослабляется с удлинением цепи сопряженных π-связей, разделяющей эти группы. Влияние заместителей на оптические свойства тем больше, чем длиннее цепь сопряженных связей.

7. Тяжелые атомы, присоединенные через мостик CH_2 к системе π-связей, существенно влияют на эту систему, в особенности — на параметры уровней электронного возбуждения.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Институт органической химии
АН СССР

Поступила
11.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Васильев, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1943.
2. C. Curran, F. Palermiti, J. Amer. chem. Soc., 73, 3733, 1951.
3. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, Ж. физ. химии, 32, 915, 1958.

EFFECT OF SUBSTITUENTS ON THE MOLECULES CONTAINING A CONJUGATED π-BOND SYSTEM

P. P. Shorygin, V. P. Roshchupkin, V. A. Petukhov and ***Z. S. Egorova*** *(Moscow)*

Summary

Spectroscopical data have been obtained which enable us to describe atomic groups according to their influence on molecules containing a conjugated π-bond system.
The electronegative and electropositive substituents in $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ molecules affect the optical properties to various extent, but in most cases in a similar direction, whereas they affect differently the NO_2 frequency, the N — O bond character and the chemical properties (Hammet σ_{para} constants). The effect of the electropositive substituents is more pronounced.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ ПЛАМЕН ЭЛЕКТРОДНЫМ МЕТОДОМ

А. А. Аршинов и *И. М. Востриков*

Изучение ионизации пламен по току, возникающему при внесении в пламя двух электродов с приложенной к ним разностью потенциалов, проводилось еще с конца прошлого столетия и продолжается в настоящее время. Теория этого метода для случая плоских электродов и установившегося тока была дана Томсоном [1] и считается общепризнанной. Однако детальный анализ ранее сделанных работ и наши опыты показывают, что теория Томсона не приложима к пламенам вследствие невыполнения исходного условия о постоянстве тока во времени.

Сохраняя в основном постановку задачи Томсоном о прохождении тока через ионизированный газ, рассмотрим процесс установления тока. Предполагая, что заряды в газе возникают со скоростью q ионов и электронов в 1 $см^3$ в 1 сек., а убывают вследствие возникновения тока j и рекомбинации в объеме $\alpha n_e n_p$ напишем следующие исходные уравнения для плотности тока, напряженности поля E и материального баланса зарядов:

$$j = e_0 n_e k_e E + e_0 n_p k_p E; \tag{1}$$

$$\partial E/\partial x = -4\pi e_0 (n_p - n_0), \qquad \partial V/\partial x = E; \tag{2}$$

$$\partial n_p/\partial t - \partial (n_p k_p E)/\partial x = q - \alpha n_e n_p; \tag{3}$$

$$\partial n_e/dt + \partial (n_e k_e E)/\partial x = q - \alpha n_e n_p. \tag{4}$$

Здесь n_e и n_p — концентрации, а k_e и k_p — подвижности электронов и положительных ионов, e_0 — заряд электрона, V — потенциал электрического поля, α — коэффициент рекомбинации, x — расстояние от катода.

Будем считать, что в момент $t = 0$, когда к электродам прикладывается разность потенциалов V_0, ионизированная среда находится в состоянии равновесия, и, следовательно, во всем промежутке, между электродами $q = \alpha n_e n_p$ и $n_p = n_e \equiv n_0 = (q/\alpha)^{1/2}$. При появлении поля электроны вследствие того, что $k_e \gg k_p$, образуют большой ток и отходят от катода, создавая вблизи его область λ, свободную от электронов ($n_{e_\lambda} = 0$). Остающиеся в области λ положительные ионы (пусть их концентрация $n_{p_\lambda} \neq f(x)$) вызывают резкое увеличение напряженности поля, — катодное падение потенциала, — которое, увеличивая скорость положительных ионов, уравновешивает электронный ток. Считая токи на анод и на катод равными (что эквивалентно $n_{p_\lambda} \ll n_0$), проинтегрируем уравнения (2), (3) и (4) в пределах от нуля до λ и от λ до d, где d — расстояние между электродами, учитывая, что в интервале (λd) $q - \alpha n_e n_p = 0$.

При этом будем иметь

$$j = e_0 n_0 k_e E_0 = e_0 n_{p_\lambda} k_p E_k; \tag{1'}$$

$$E_k = 4\pi e_0 n_{p_\lambda} \lambda, \; E_k \lambda/2 + E_0 d = V_0; \tag{2'}$$

$$-n_0 d\lambda/dt - n_{p_\lambda} k_p E_k = q\lambda; \tag{3'}$$

$$-n_0 d\lambda/dt + n_0 k_e E_0 = q\lambda, \tag{4'}$$

где $E_к$ — напряженность поля на катоде при $x = 0$ и E_0 — напряженность поля в интервале (λd). Из (1′) видно, что $E_к \gg E_0$.

С момента включения напряжения $t = 0$ и до $t = \delta$, пока катодное падение еще не играет существенной роли, $E_к \lambda/2 < E_0 d$ и, следовательно, $E_0 \approx V_0/d$, — между электродами проходит максимальный ток.

$$j = e_0 n_0 k_e V_0/d, \tag{1′}$$

а λ изменяется по закону

$$\lambda = (V_0 n_0 k_e/qd)(1 - e^{-qt/n_0}). \tag{4′}$$

В последующем, при $t > \delta$, если все падение напряжения сосредоточивается в области λ $(E_к \lambda/2 \approx V_0)$, из уравнений (1′), (2′) и (3′) следует, что

$$d\lambda^4/dt + (q/n_0)\lambda^4 = k_p V_0/\pi e_0 n_0. \tag{5}$$

Отсюда, полагая $\lambda = 0$ при $t = 0$, после интегрирования получим

$$\lambda = \lambda_0 (1 - e^{-4qt/n_0})^{1/4}; \quad \lambda_0 = (k_p V_0^2/\pi e_0 q)^{1/4}. \tag{6}$$

Поскольку $j = e_0 n_0 d\lambda/dt + e_0 q \lambda$ (1′ и 3′), то из (6) будем иметь

$$j = j_0 (1 - e^{-4qt/n_0})^{1/4} [1 + (e^{4qt/n_0} - 1)^{-1}]; \quad j_0 = e_0 q (k_p V_0^2/\pi e_0 q)^{1/4}. \tag{7}$$

Значения j и λ при $t \to \infty$ (j_0 и λ_0) полностью совпадают с теми, которые получил Томсон из решения стационарной задачи. Из (6) и (7) видно, что изменение λ и j практически заканчивается за время $\tau = n_0/q$ *. Для $t \ll \tau/4$, разлагая в ряд экспоненты в (6) и (7), получим соответственно

$$\lambda^4 = \frac{4t}{e_0 n_0} \frac{k_p}{\pi} V_0^2; \quad j = \left(\frac{e_0 n_0}{4t}\right)^{3/4} \left(\frac{k_p}{\pi}\right)^{1/4} V_0^{1/2}, \tag{8}$$

тогда как в решении Томсона

$$\lambda_0^4 = \frac{1}{e_0 q} \cdot \frac{k_p}{\pi} V_0^2; \quad j_0 = (e_0 q)^{3/4} \left(\frac{k_p}{\pi}\right)^{1/4} V_0^{1/2}. \tag{9}$$

Сходство уравнений (8) и (9) по форме, несмотря на их различие по существу [λ и j в (8) зависят от концентрации n_0, а в (9) от скорости ионизации q], явилось, по-видимому, причиной неправильной интерпретации опытов на пламенах.

Среди многочисленных работ, проводившихся электродным методом в условиях пламен (2—8), опыты Боучера (4) и Банта (5) наиболее полно раскрывают ошибочность прежней интерпретации.

В этих опытах ** использовалось то обстоятельство, вытекающее из формул Томсона (9) [а также из наших формул (8)], что отношение $(j/V^{1/2})(\lambda^4/V^2) = (j\lambda^3/V^2) = k_p/\pi$ должно быть постоянно в пламени и может быть использовано для определения подвижности положительных ионов. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

Постоянство отношений λ^4/V^2, $j/V^{1/2}$ и $j\lambda^3/V^2$, полученное в этих опытах (табл. 1), в равной степени доказывает формулы (8) и (9).

Следовательно, при расчете k_p (в практической системе $k_p/\pi = 9 \cdot 10^{11} \cdot j\lambda^3/V^2$) плотность тока в центре электрода, где производилось измерение λ, можно найти, предполагая как установившийся, так и неуста-

---

* Все вышеизложенные выводы применимы к неравновесным системам, находящимся в состоянии закалки. В этом случае, если $q = 0$, $\tau = \infty$.

** Опыты проводились на смеси природного газа с воздухом при 2000 — 2200°K. Применялись платиновые электроды, постоянно находившиеся в пламени.

новившийся режим. Решающую роль в выборе одного из этих предположений играет тот факт, что Банта [5], в отличие от Боучера [4], использовал электроды, окруженные охранными кольцами, и поэтому измерял действительную плотность тока в центре электрода $j = I/S$, $S = 1{,}86\ см^2$—плотность электрода. Из его опытов следует, что величина k_p для ионов калия равна 8,2 $см^2/V$ сек. (среднее из табл. 1 и 2).

Таблица 1

Пламя с добавкой KCl [5]						Пламя с добавкой NaCl [4]						
V, вольты	$I \cdot 10^4$, A	λ, см	$\lambda^2/V^2 \cdot 10^7$	$j/V^{1/2} \cdot 10^7$	$j\lambda^2/V^2 \cdot 10^{12}$	V, вольты	$I \cdot 10^7$ A	λ, см	$\lambda^2/V^2 \cdot 10^4$	$j/V^{1/2} \cdot 10^9$	$j\lambda^2/V^2 \cdot 10^{12}$	$j_0\lambda^2/V^2 \cdot 10^{12}$
44	4,0	0,13	1,5	3,24	2,4	12,8	2,58	0,27	3,2	5,57	2,4	5,7
92	5,7	0,19	1,5	3,19	2,5	22,6	3,46	0,36	3,3	5,63	2,4	5,7
140	7,3	0,24	1,7	3,31	2,8	44,9	5,11	0,50	3,1	5,89	2,4	5,7
188	9,7	0,26	1,4	3,80	2,7	88,9	7,26	0,71	3,2	5,94	2,5	6,0
236	12,5	0,29	1,3	4,36	2,9	111	8,25	0,80	3,3	6,06	2,6	6,2

Таблица 2

x, г/л	V, вольты	$I \cdot 10^9$ A	λ, см	$j\lambda^2/V^2 \cdot 10^{12}$	λ^2/V^2	$j/V^{1/2}$	n_0, $см^{-3}$	$\frac{j/V^{1/2}}{n_A^{3/4}}$	$\frac{j/V^{1/2}}{n_A^{3/8}}$
0	132	0,156	0,87	3,0	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	$6{,}82 \cdot 10^{-9}$	$1{,}4 \cdot 10^{10}$		
1/16	139	1,35	0,425	2,9	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$6{,}15 \cdot 10^{-8}$	$2{,}5 \cdot 10^{11}$	7,70	0,74
1/4	130	2,7	0,33	3,1	$6{,}9 \cdot 10^{-7}$	$1{,}27 \cdot 10^{-7}$	$6{,}7 \cdot 10^{11}$	5,60	0,91
1	132	5,0	0,27	3,0	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	$2{,}34 \cdot 10^{-7}$	$1{,}6 \cdot 10^{12}$	3,66	1,00
4	125	8,0	0,225	3,1	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	$3{,}85 \cdot 10^{-7}$	$2{,}9 \cdot 10^{12}$	2,14	0,97
16	142	13,0	0,21	3,2	$9{,}6 \cdot 10^{-8}$	$5{,}86 \cdot 10^{-7}$	$5{,}1 \cdot 10^{12}$	1,14	0,88
32	142	19,0	0,185	3,2	$5{,}8 \cdot 10^{-8}$	$8{,}59 \cdot 10^{-7}$	$7{,}7 \cdot 10^{12}$	1,00	1,00

В опытах Боучера измерялся полный ток на электрод, и расчет k_p в предположении постоянной плотности тока $j_0 = I/S$ (теория Томсона $S = 5{,}46\ см^2$) дает $k_p = 17\ см^2/V$.сек. для ионов натрия. При неустановившемся режиме плотность тока меняется по длине электрода $y = vt$ (v — скорость потока газов пламени) и значение $j|_{y=a}$ в конце электрода связано с полным током I на прямоугольный электрод $a \times b$ соотношением

$$I = b\int_0^a j dy = 4ba^{1/4}(e_0 n_0 v/4)^{3/4}(k_p/\pi)^{1/4} V_0^{1/2} = 4abj|_{y=a} = 4Sj|_{y=a}. \qquad (10)$$

Отсюда для центра электрода с учетом (8) будем иметь $j = (I/4S) \cdot 2^{3/4} = (I/S)/2{,}38$ и, соответственно, $k_p = 7\ см^2/V\ сек$.

Величины $k_p = 7$ для натрия и $k_p = 8$ для калия в пределах ошибок опыта (± 1) удовлетворяют установленному отношению для подвижностей ионов K и Na: $(k_p)_{Na}/(k_p)_K = 1{,}15$ [9], что косвенным образом доказывает справедливость формул (8), полученных в предположении неустановления тока.

Другим подтверждением неприменимости теории Томсона к пламенам являются опыты [5] с добавками в пламя солей щелочных металлов. Из формул (9) и (8) видно, что при изменении q и n_0 отношение $j/V_0^{1/2}q^{3/4}$ у Томсона и $j/V_0^{1/2}n_0^{3/4}$ у нас должно оставаться постоянным. Поскольку при

низкой степени ионизации

$$q \sim n_A, \quad \text{а } n_0 \sim n_A^{1/2},$$

(n_A — концентрация атомов щелочных металлов в пламени, пропорциональная количеству соли в растворе *г/л*), то справедливость теории будет определяться постоянством отношения $j/V_0^{1/2}n_A^{3/4}$ у Томсона и $j/V_0^{1/2}n_A^{9/8}$ у нас.

В табл. 2 приведены результаты опытов [5] с добавками в пламя KCl. Из сравнения значений $j/V_0^{1/2}\cdot n_A^{3/4}$ и $j/V_0^{1/2}n_A^{9/8}$, данных в таблице в относи-

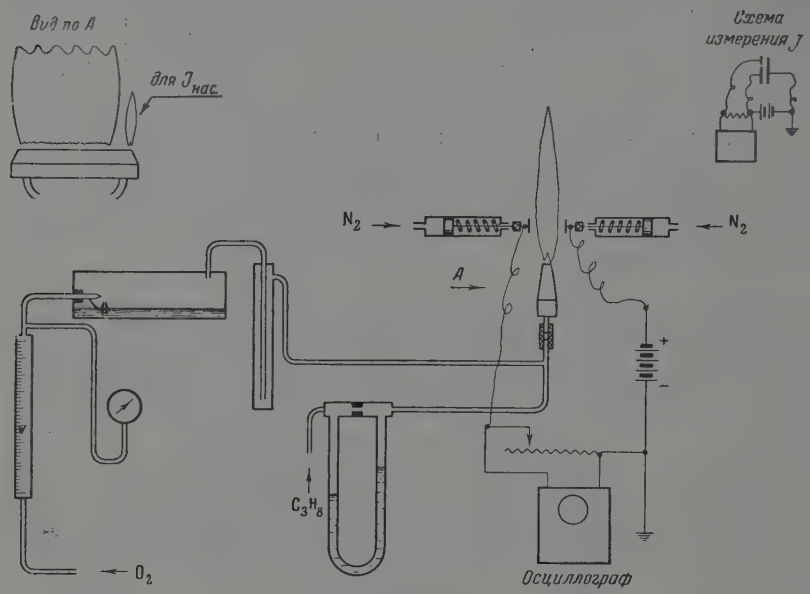


Рис. 1

тельных единицах, следует совершенно однозначный вывод в пользу нашей теории.

Расчет концентрации заряженных частиц в пламени по формуле (8) $n_0 = 1{,}06 \cdot 10^{23}(1/k_p)^{1/3}(j/V^{1/2})^{4/3}t$ в предположении, что радиус охранного кольца $R_{о.к} \approx 2R_{эл} = 1{,}54$, а скорость пламени $v = 250$ *см/сек* (т. е. $t = R_{ок}/v = 6 \cdot 10^{-3}$ *сек*), приводит, как видно из табл. 2, к вполне разумным величинам для $T \simeq (2000—2200)$°K (см. ниже рис. 4).

Обработка ранее проведенных экспериментов лишь косвенным образом доказывает предположение о неустановлении тока. Поэтому первой целью наших опытов, результаты которых мы приводим ниже, явилось прямое доказательство этого предположения.

Схема опытов приведена на рис. 1. Опыты проводились на пропанокислородном пламени при соотношении $C_3H_8 : O_2 = 3 : 7$ $T_{расч} \cong 3000$°K $V_{расч} \simeq 200$ *см/сек*. Количество соли, вводимой в пламя, определялось по изменению веса осушителя, устанавливавшегося вместо горелки. Распыление однонормального раствора K_2GO_3 или Na_2CO_3, давало $2{,}3 \cdot 10^{14}$ атомов K или Na в 1 *см*^{3} пламени. Использовались латунные электроды, вводившиеся в пламя на короткое время ($t \simeq 10^{-2}$ *сек*) с помощью пневматического устройства. Ток измерялся по величине импульса на катодном осциллографе.

Факт неустановления тока на электроды может быть обнаружен путем изменения длины электрода a в направлении потока газа в пламени. При этом полный ток I на электрод должен быть пропорционален $a^{1/4}$ [10], а плотность тока должна изменяться как $a^{-3/8}$ [8] [у Томсона $I \sim a$ и $j = \text{const} \neq f(a)$]. На рис. 2 приведены результаты измерения I и j как функции a ($b = 1$ *см*) в пламени с добавкой 0,15 N K_2CO_3 при двух напряжениях 9 (вторая и четвертая кривые сверху) и 106 V (первая и третья кривые сверху). Плотность тока j измерялась с помощью дополнительного электрода длиной 0,5 *см*, помещавшегося над основным (рис. 1). Из графика, представленного в логарифмическом масштабе, видно, что экспериментальные точки хорошо соответствуют теоретическому наклону (прямые линии). Связь между абсолютными величинами I и j также удовлетворительно выполняется: $I/4\,abj \approx 0{,}8$ вместо единицы, как это требует теория [10].

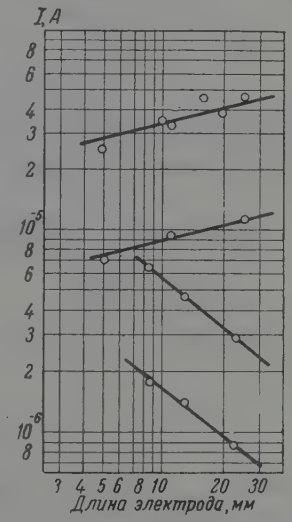


Рис. 2

Поскольку показано, что ток на электроды не устанавливается, электродный метод может быть использован для измерения концентрации заряженных частиц в пламенах $n_0 = n_e = n_p$. Из формул (8) и (10) следует, что

$$n_0 = \left(\frac{j}{V_0^{1/2}}\right)^{4/3}\left(\frac{\pi}{k_p}\right)^{1/3}\frac{4t}{e_0} = \left(\frac{I/4ab}{V_0^{1/2}}\right)^{4/3}\left(\frac{\pi}{k_p}\right)^{1/3}\frac{4a}{e_0 v}. \tag{11}$$

На рис. 3, *а* представлены вольтамперные характеристики, полученные нами для чистого пламени и пламени с добавками K_2CO_3 и Na_2CO_3. Из рисунка видно, что необходимое для расчета n_0 условие $j/V^{1/2} = \text{const}$ выполняется в промежутке 10÷1000 V. Независимость тока от расстояния между электродами также подтверждается для $d = (0{,}7—7)$ *см*. Поскольку электроды имели размеры $a = 1$ *см*, $b = 1$ *см* ($S = 1$ *см*^{2}), расчетная формула (11) в практической системе будет иметь вид $n_0 = 5{,}55 \cdot 10^{22}(I/V_0^{1/2})/k_p^{1/3} v$. Результаты расчета n_0 при $k_p = 8$ *см*^{2}/*V сек* и $v = 200$ *см/сек* приведены в табл. 3.

Таблица 3

	Калий				Натрий		
N	n_A *см*$^{-3}$	$I/V_0^{1/2}$	n_0, *см*$^{-3}$	n_0', *см*$^{-3}$	$I/V_0^{1/2}$	n_0, *см*$^{-3}$	n_0', *см*$^{-3}$
чист. пл		$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	—	$1{,}4 \cdot 10^{7}$	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	—
0,001	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}9 \cdot 10^{11}$	$0{,}9 \cdot 10^{11}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}2 \cdot 10^{11}$	$1{,}2 \cdot 10^{11}$
0,01	$2{,}4 \cdot 10^{12}$	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$	$7{,}7 \cdot 10^{11}$	$6{,}7 \cdot 10^{11}$	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$	$7{,}1 \cdot 10^{11}$	$6{,}1 \cdot 10^{11}$
0,1	$2{,}4 \cdot 10^{13}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	$3{,}7 \cdot 10^{12}$	$3{,}6 \cdot 10^{12}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{12}$	$1{,}9 \cdot 10^{12}$
1	$2{,}4 \cdot 10^{14}$	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}7 \cdot 10^{13}$	$1{,}7 \cdot 10^{13}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$6{,}4 \cdot 10^{12}$	$6{,}3 \cdot 10^{13}$

Здесь $n_0' = n_0 - 1{,}0 \cdot 10^{11}$ — ионизация, производимая добавками, n_A — концентрация атомов щелочных металлов в пламени, соответствующая нормальности N распыляемого раствора. На рис. 4 приведена зависимость $n_e = f(n_A)$, рассчитанная по уравнению Саха

$$\frac{n_e}{n_A} = \frac{k}{n_e + k}; \quad k = 2\left(\frac{2\pi \cdot m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\varphi/kT}. \tag{12}$$

для калия ($\varphi = 4{,}34$ eV, сплошные линии) и натрия ($\varphi = 5{,}14$ eV, пунктирные линии) при 2000° и 3000° К без учета образования отрицательных ионов (утолщенные линии). Из рис. 4 видно, что экспериментальные значения n_0 находятся в бо́льшом соответствии с концентрацией электронов, рассчитанной в предположении образования отрицательных ионов OH ($E_{OH} = 2{,}87$eV, $n_{OH} = 1{,}7 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ тонкие линии).

Из формул (10) следует другая возможность определения n_0 в пламенах по току насыщения *. Рост тока I прекращается, когда область λ достигает

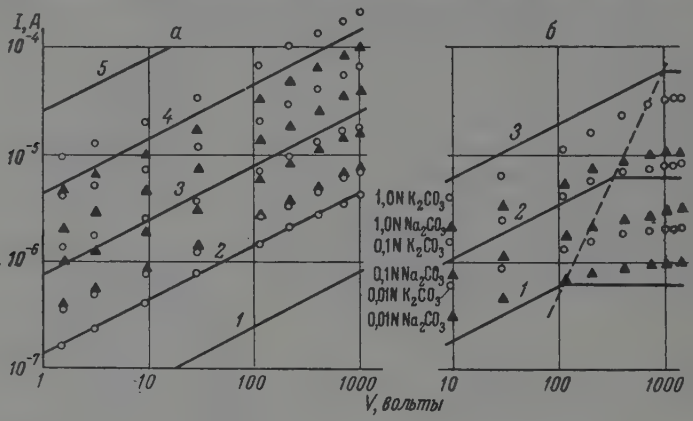


Рис. 3. *а*: *1* — $n_0 = 10^{10}$; *2* — $n_0 = 10^{11}$ (чистое пламя); *3* — $n_0 = 10^{12}$; *4* — $n_0 = 10^{13}$; *5* — $n_0 = 10^{14}$; *б*: *1* — $n_0 = 10^{11}$; *2* — $n_0 = 10^{12}$; *3* — $n_0 = 10^{13}$.

анода ($\lambda = d$). Это происходит за время $t_{нас} = d^4 n_0 \pi \cdot e_0 / 4V^2 k_p$, которому в потоке соответствует длина электрода $a_{нас} = vt_{нас}$. Если длина a электрода задана, то напряжение, при котором достигается ток насыщения $V_{нас}$, и величина тока $I_{нас}$ будут

$$V_{нас} = d^2 \left(\frac{e_0 n_0 \pi}{4 \cdot k_p a} v \right)^{1/2},$$

$$I_{нас} = b \int_0^d j dy = e_0 n_0 v S_{пл} \qquad (13)$$

где $S_{пл}$ — сечение пламени между электродами.

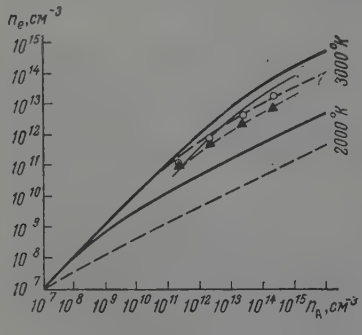


Рис. 4

На рис. 3, *б* представлены результаты измерения $I_{нас}$ на отдельной круглой горелке с сечением пламени $S_{пл} = 0{,}19$ $см^2$ (или для квадратного сечения той же площади $b = 0{,}44$ *см* и $d = 0{,}44$ *см*). Из рис. 3, *б* видно, что относительный ход экспериментальных точек соответствует зависимости, рассчитанной по формулам (11) и (13) при $b = d = 0{,}44$ *см*, $a = 1$ *см*, $k_p = 8$ $см^2/V$ *сек*, $V = 200$ *см/сек*.

В табл. 4 на основании данных рис. 3, *б* проведен расчет n_0 по наклону $V - A$ характеристик $I/V^{1/2} = \text{const}$ [11] и по току насыщения $I_{нас}$ [13], откуда видно, что значения n_0, полученные двумя независимыми способами, удовлетворительно совпадают. Это еще раз доказывает принципиальную правильность полученных формул.

* Ток насыщения в пламени был получен в работе (7) и ошибочно связывался со скоростью ионизации $I_{нас} = e_0 q \cdot w$ (w — объем между электродами).

Таблица 4

	N	$I_{нас}$, А	$I/V^{1/2}$, $А/V^{1/2}$	$(n_e)_{нас}$, $см^{-3}$	$(n_e)_{I/V^{1/2}}$, $см^{-3}$
K	0,01	$2{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}4\cdot10^{-7}$	$3{,}5\cdot10^{11}$	$3{,}1\cdot10^{11}$
	0,1	$8{,}0\cdot10^{-6}$	$4{,}1\cdot10^{-7}$	$1{,}3\cdot10^{12}$	$1{,}3\cdot10^{12}$
	1	$3{,}3\cdot10^{-5}$	$1{,}2\cdot10^{-6}$	$5{,}3\cdot10^{12}$	$5{,}5\cdot10^{12}$
Na	0,01	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$8{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}7\cdot10^{11}$	$1{,}6\cdot10^{11}$
	0,1	$3{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}8\cdot10^{-7}$	$5{,}1\cdot10^{11}$	$4{,}2\cdot10^{12}$
	1	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$5{,}5\cdot10^{-7}$	$1{,}8\cdot10^{12}$	$1{,}9\cdot10^{12}$

Выводы

1. Показана неприменимость теории Томсона для обработки результатов измерения ионизационного тока электродным методом в пламенах.
2. Даны новые зависимости, учитывающие процессы установления тока при измерении электронным методом.
3. Показана возможность применения электродного метода для измерения концентраций заряженных частиц в пламенах.

Академия наук СССР
Институт горючих ископаемых

Поступила
23.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Thomson. Conduction of Electricity through Gases. 3rd Ed. Cambridge, 1928.
2. S. Arrhenius, Wied. Ann., 42, 18, 1891.
3. H. A. Wilson, Rev. Mod. Phys. 3, 156, 1931.
4. P. E. Boucher, Phys. Rev., 31, 833, 1928.
5. H. E. Banta, Phys. Rev., 33, 211, 1929.
6. Andrew, Axford, T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc., 44, part 6, 1948.
7. В. С. Россихин, Н. А. Нестерко. Ж. физ. химии, 31, 2663, 1957.
8. T. Kinbara, H. Ikegami, Combustion and Flame, 2, 199, 1957.
9. Л. Лёб. Основные процессы электрических разрядов в газах. М., 1950, стр. 65

INVESTIGATION OF FLAME IONIZATION BY THE ELECTRODE METHOD

A. A. Arshinov and *I. M. Vostrikov* (*Moscow*)

Summary

The electrode method of investigation flame ionization has been examined. Based on analysis of the works of earlier authors and on the results of the present study it has been shown that Thomson's theory is inapplicable to flames, owing to the fact that the primary condition of unchangeability of current with time is unfulfilled. New correlations have been presented which account for the process of attaining constant current values during measurements by the above method. It has been shown that the electrode method may be used to measure the charged particle concentrations in flames.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

С. С. Кабалкина

При комнатной температуре и атмосферном давлении мочевина и тиомочевина имеют разную кристаллическую структуру вследствие того, что их молекулы, хотя и химически изоморфны, но не вполне подобны [1]. Линейный размер молекулы тиомочевины в направлении S—C-связи примерно на 1 Å больше соответствующего размера молекулы мочевины в направлении связи C—O. Упаковка молекул, удобная для мочевины, оказывается неудобной для тиомочевины. Мочевина при обычных условиях имеет тетрагональную решетку: $a = 5{,}66$; $c = 4{,}71$ Å; $n = 2$ (группа D_2^3d). Ось молекулы лежит на двойной оси симметрии, молекула в целом сохраняет собственную симметрию mm в кристалле. Кристаллическая структура состоит из цепочек, внутри которых молекулы удерживаются водородными связями. Тиомочевина при обычных условиях имеет ромбическую структуру:

$$a = 5{,}52; \quad b = 7{,}66; \quad c = 8{,}54 \text{ Å}; \quad n = 4 \quad (\text{группа } D_{2h}^{16})$$

Кристалл построен плотными слоями, накладывающимися друг на друга винтовыми осями 2_1. Молекулы слоя занимают плоскость симметрии и таким образом сохраняют в кристалле лишь симметрию m. Согласно данным Бриджмена [2—5], при комнатной температуре и давлении 5490 *кг/см*^{2} имеет место полиморфный переход в мочевине I—III со скачком объема $\Delta V/V = 6{,}4\%$ и при $p = 3540$ *кг/см*^{2} полиморфный переход I—II в тиомочевине со скачком $\Delta V/V = 2\%$.

Экспериментальная часть

Для определения линейной сжимаемости мочевины I и тиомочевины I (фазы низкого давления), а также исследования структуры мочевины III и тиомочевины II (фазы высокого давления) были использованы рентгенограммы вращения кристаллов, находящихся под действием высокого гидростатического давления.

Рентгенограммы вращения получены в рентгеновской камере для исследования монокристаллов под высоким давлением [6]. Кристалл устанавливался в камере так, что ось вращения его совпадала с направлением с фазы низкого давления. Для исследования были выращены кристаллы из растворов мочевины и тиомочевины в спирте. Съемка мочевины проводилась на K_α-излучении Cu; применялась микрофокусная рентгеновская трубка [7]. Рентгенограммы тиомочевины были получены на K_α-излучении Mo (трубка БСВ-4).

Для работы подбирались кристаллы следующих размеров: длина 4—6 *мм*, средний диаметр сечения 0,3—0,6 *мм*. Полиморфный переход в мочевине и тиомочевине изучался также на поликристаллических образцах. Соответствующие рентгенограммы при квазигидростатических и гидростатических давлениях 6000—10000 *кг/см*^{2} получены в специальных рентгеновских камерах для съемки дебаеграмм при высоких [8—10] давлениях. Съемка проводилась на медном излучении с никелевым фильтром. При съемке мочевины в ряде случаев использовался монохроматор.

Линейная сжимаемость мочевины I и тиомочевины I. Исследование структуры мочевины I и тиомочевины I методом вращающегося кристалла при высоком давлении до полиморфного

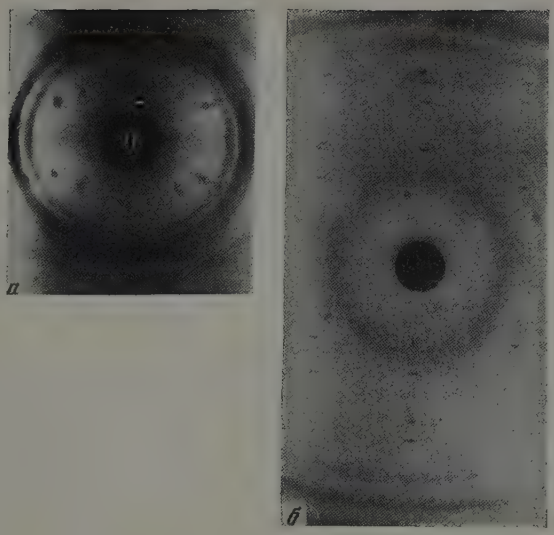


Рис. 1. Рентгенограммы: *а* — вращения тиомочевины I при $p = 3000$ *кг/см*^{2} (K_α-излучение Mo); *б* — вращения мочевины I при $p = 5000$ *кг/см*^{2} (K_α^1-излучение Cu)

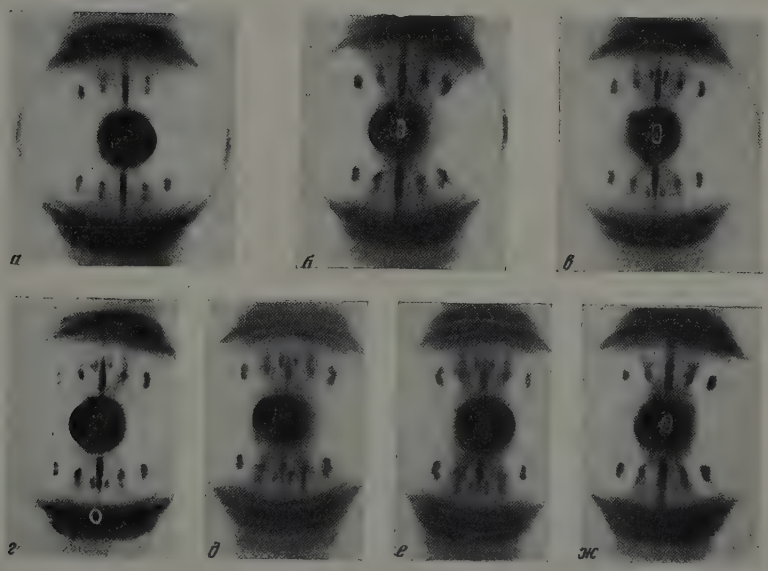


Рис. 2. Рентгенограммы вращения кристалла тиомочевины: *а* — $p = 1$ *кг/см*^{2} (до сжатия); *б* — $p = 2800$ *кг/см*^{2}; *в* — $p = 3900$ *кг/см*^{2}; *г* — $p = 4400$ *кг/см*^{2}; *д* — $p = 4800$ *кг/см*^{2}; *е* — $p = 5500$ *кг/см*^{2}; *ж* — $p = 1$ *кг/см*^{2} (после снятия давления)

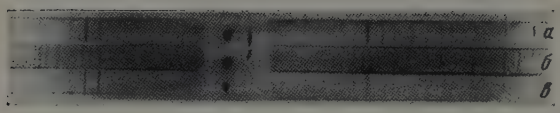


Рис. 3. Три дебаеграммы мочевины на одной пленке: *а* — $p = 1$ *кг/см*^{2} (до сжатия); *б* — при гидростатическом давлении $p = 5400$ *кг/см*^{2}; *в* — $p = 1$ *кг/см*^{2} (после снятия давления); (K_α-излучение Cu)

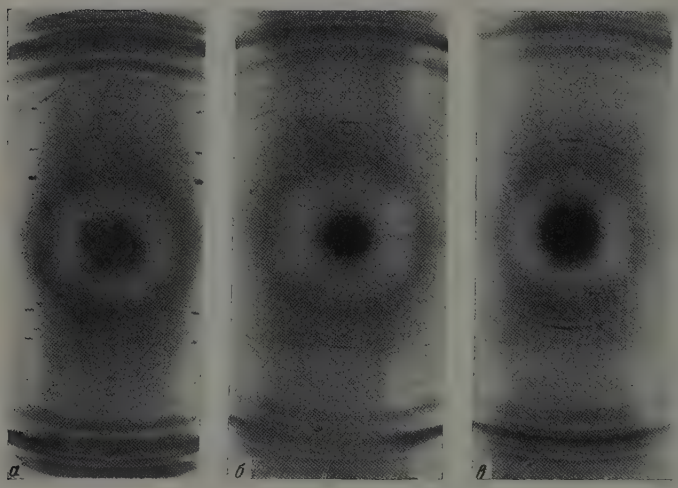


Рис. 4. Рентгенограммы мочевины: *а* — вращения мочевины I при $p = 1$ *кг/см*^{2} (до сжатия), *б* — вращения мочевины III при $p = 5500$ *кг/см*^{2} (кристалл заметно разрушился); *в* — мочевины I при $p = 1$ *кг/см*^{2} (после снятия давления), кристалл полностью разрушился (K_α-излучение Cu)

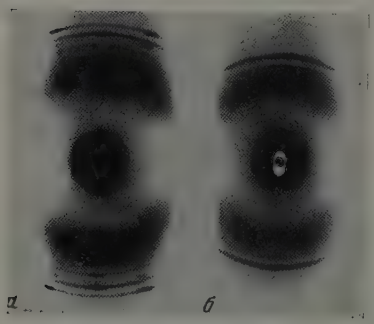


Рис. 5. Рентгенограммы второго кристалла мочевины: *а* — вращения мочевины III при $p = 5400$ *кг/см*^{2}; *б* — рентгенограмма мочевины I при $p = 1$ *кг/см*^{2} (после стравливания давления); (K_α-излучение Cu)

перехода позволило определить параметры их решеток и оценить линейную сжимаемость в разных кристаллографических направлениях. На рис. 1 представлены рентгенограммы вращения мочевины I при $p = 5000$ *кг/см*^{2} и тиомочевины I при $p = 3000$ *кг/см*^{2}.

Сравнение рентгенограмм вращения мочевины I и тиомочевины I при разных давлениях позволяет сделать вывод, что дифракционная картина, т. е. число пятен рентгенограммы, их взаимное расположение и относительная интенсивность, не зависят от давления при условии, что $p < p_n$, где p_n — давление, соответствующее полиморфному переходу. Влияние высокого давления ($p < p_n$) сказывается лишь на сокращении параметров решетки, что является следствием сжимаемости кристалла.

Таблица 1

p, кг/см^2	a, Å	c, Å
1	5,62	4,70
3200	5,55	4,70
3700	5,54	4,69
1	5,62	4,69

Зная ортогональные координаты x, z отдельных пятен (hkl) на рентгенограмме вращения мочевины I и тиомочевины I, можно определить параметры их решеток при помощи простых соотношений, приводимых в курсах рентгеноструктурного анализа [11].

Оси координат выбираются следующим образом: ось z параллельна оси вращения, ось x совпадает с нулевой слоевой линией, начало координат — место попадания первичного пучка. Таким образом мы определили параметры решеток мочевины I и тиомочевины I при разных давлениях, считая, что при высоком давлении пятна на рентгенограммах вращения сохраняют индексы (hkl) до полиморфного перехода.

В табл. 1 приведены результаты опыта с одним кристаллом мочевины, согласно которым при высоком давлении значительно сокращается параметр a, параметр c (с точностью $\pm 0{,}01$ Å) остается неизменным. Параметры ячейки до и после сжатия кристалла совпадают.

Таблица 2

p, кг/см^2	a, Å	c, Å	$\frac{\Delta a}{a}$ %	$\Delta V/V$, %	
				Наши данные	Данные [2—5]
1	5,62±0,03	4,69±0,01	—	—	—
3200	5,55±0,03	4,70±0,01	1,2	2,4	—
3700	5,54±0,03	4,69±0,01	1,4	2,8	—
5000	5,52±0,03	4,69±0,01	1,6	3,2	3,75

В табл. 2 представлены параметры ячейки a, c, линейная и объемная сжимаемость $\Delta a/a$ и $\Delta V/V$ для мочевины при разных давлениях. Данные получены на трех кристаллах. При вычислении $\Delta V/V$ сжимаемостью в направлении **c** пренебрегали.

Размеры элементарной ячейки мочевины при 90° К имеют следующие значения: [12] $a = 5{,}57$ Å; $c = 4{,}712$ Å. Согласно нашим данным такие же размеры ячейка мочевины имеет при комнатной температуре и давлении $p \approx 2500$ *кг/см*^{2}.

В табл. 3 даны параметры элементарной ячейки a, b, c, линейные и объемная сжимаемость $\Delta b/b$, $\Delta c/c$, $\Delta V/V$ для тиомочевины при $p = 3000$ *кг/см*^{2}, полученные путем усреднения результатов четырех опытов при высоком давлении. При вычислении $\Delta V/V$ сжимаемость в направлении **a** не принималась во внимание.

Полученные данные указывают на анизотропию линейной сжимаемости в структурах мочевины и тиомочевины.

Ячейка мочевины под действием высокого гидростатического давления сжимается главным образом в направлении, перпендикулярном оси c.

Характер анизотропии коэффициента линейной сжимаемости мочевины качественно совпадает с данными [12] для анизотропии ее коэффициента термического расширения. Под действием высокого гидростатического давления наибольшее сжатие ячейка тиомочевины испытывает в направлениях **b** и **c**. В направлении **b** сжимаемость почти в 2,5 раза больше, чем

Таблица 3

p, кг/см²	a, Å	b, Å	c, Å	$\frac{\Delta b}{b}$, %	$\frac{\Delta c}{c}$, %	$\frac{\Delta V}{V}$, %
1	5,52±0,05	7,66±0,06	8,54±0,04	—	—	—
3000	5,48±0,05	7,38±0,08	8,40±0,04	3,6	1,6	5,2

в направлении **c**. Точность нашего эксперимента не позволяет оценить сжимаемость в направлении **a**. Вследствие анизотропии при высоком давлении меняется форма элементарной ячейки. Используемые нами давления сокращают расстояния между молекулами, но не меняют расстояния между валентно связанными атомами. Можно считать, что изменение межмолекулярных расстояний является следствием аффинного преобразования структуры, этим и объясняется, что относительные интенсивности пятен на рентгенограммах вращения мочевины I и тиомочевины I не зависят от давления. Действительно, так как брегговские углы и все зависящие от них факторы (атомный фактор, фактор Лоренца) мало меняются при сжатии ячейки, то, следовательно, и относительные координаты, как это было бы при аффинном преобразовании, грубо говоря, не зависят от давления (при $p<p_n$), что позволяет оценить межмолекулярные расстояния при высоком давлении.

Таблица 4

p, кг/см²	Расстояние между атомами N и O Å	
	вдоль цепи	между цепями
1	2,97	3,02
5000	2,96	2,97

Таблица 5

p, кг/см²	Межмолекулярные расстояния, Å	
	S...S	S...N
1	4,11	3,36
3000	3,98	3,30

В табл. 4 представлены расстояния между атомами соседних молекул мочевины при давлении 1 *кг/см*² и $p = 5000$ *кг/см*². Для расчета использованы относительные координаты атомов, приводимые в работе [13] и параметры ячейки мочевины при $p = 1$ *кг/см*² и $p = 5000$ *кг/см*². Из таблицы следует, что при высоком давлении заметно меняется лишь расстояние между атомами кислорода и азота соседних молекул, которые принадлежат разным цепям. Следовательно, между такими молекулами существуют более слабые водородные связи, чем между молекулами одной цепи.

В табл. 5 представлены межмолекулярные расстояния в структуре тиомочевины при $p = 1$ и $p = 3000$ *кг/см*². В расчете использованы относительные координаты атомов, приводимые в работе [14], и параметры элементарной ячейки тиомочевины при $p = 1$ *кг/см*² и $p = 3000$ *кг/см*².

Согласно полученным данным, межмолекулярный радиус серы при давлении $p = 3000$ *кг/см*² сокращается на 0,06 Å. Основное сжатие в структуре тиомочевины также происходит в направлении слабых связей.

Структура тиомочевины II. Полиморфный переход I—II в тиомочевине происходит при $p = 3540$ *кг/см*² [5]. Исследование структуры тиомочевины после полиморфного перехода проводилось на монокристаллах и поликристаллических образцах. Получены рентгенограммы вращения для пяти кристаллов при давлениях до 6000 *кг/см*². На рис. 2 представлены рентгенограммы одного кристалла при давле-

ниях $p = 1$ *кг/см*^{2} (до сжатия), 2800, 3900, 4400, 4800, 5500 *кг/см*^{2} и $p = 1$ *кг/см*^{2} (после снятия давления). При $p = 1$ *кг/см*^{2} (до и после сжатия кристалла) и $p = 2800$ *кг/см*^{2} рентгенограммы соответствуют тиомочевине I (фаза низкого давления), при $p = 3900$ и выше — тиомочевине II (фаза высокого давления).

Рентгенограммы тиомочевины II содержат наряду с сильными пятнами, характерными для тиомочевины I, слабые пятна, расположенные на «новых» слоевых линиях. «Новые» слоевые линии определяют параметр *c* тиомочевины II (направление **c** совпадает с осью вращения), величина которого в три раза превышает *c* для тиомочевины I (первая слоевая линия тиомочевины I соответствует третьей слоевой линии тиомочевины II, вторая — шестой и т. д.).

Согласно данным для пяти кристаллов, «новые» слоевые линии на рентгенограммах вращения тиомочевины появляются при $p = 3600 \pm 200$ *кг/см*^{2}, при дальнейшем повышении давления до 6000 *кг/см*^{2} дифракционная картина не меняется, относительная интенсивность «старых» и «новых» пятен в интервале $p = 3600$—6000 *кг/см*^{2} остается постоянной. Следовательно, полученные в этом интервале рентгенограммы соответствуют однофазной системе, т. е. все пятна на рентгенограммах вращения при $p > 3600$ *кг/см*^{2} принадлежит тиомочевине II.

Как было отмечено выше, на рентгенограммах тиомочевины II «новые» пятна очень слабы по сравнению со «старыми», их можно заметить лишь на оригинальных снимках на второй, четвертой и седьмой слоевых линиях; исключение представляет сильное пятно первой слоевой (121), которое прекрасно видно на всех фотографиях.

Конструкция камеры не позволяет снижать давление постепенно. При полном снятии давления до 1 *кг/см*^{2} получаем рентгенограмму вращения тиомочевины I. Следовательно, изменение структуры тиомочевины при полиморфном переходе I—II обратимо. При рассмотрении перехода важно отметить, что при высоком давлении монокристалл тиомочевины I превращается в монокристалл тиомочевины II, который при снятии давления снова становится монокристаллом тиомочевины I (правда, несколько попорченным). Сходство рентгенограмм тиомочевины I и тиомочевины II указывает на близость их структур. Параметры их элементарных ячеек *a*, *b* и *c* связаны друг с другом при помощи простых соотношений: $a_{II} = a_I$, $b_{II} = b_I$, $c_{II} = 3c_I$ (индекс I относится к тиомочевине I, индекс II — к тиомочевине II). Параметры тиомочевины II при $p = 4500 \pm 500$ *кг/см*^{2} имеют следующие значения: $a = 5{,}5 \pm 0{,}06$ Å; $b = 7{,}3 \pm 0{,}07$ Å и $c = 25{,}0 + 0{,}2$ Å. Данные получены путем усреднения результатов исследования в интервале давлений 3600—5500 *кг/см*^{2} для пяти кристаллов. Таким образом, в результате полиморфного перехода элементарная ячейка увеличивается в три раза.

В принципе, полученные данные позволяют оценить скачок объема в тиомочевине при полиморфном переходе I—II. Для определения скачка сравниваются объемы элементарных ячеек фазы высокого и низкого давлений в точке перехода, т. е. при 3600 *кг/см*^{2} (наши данные). Используя приводимые выше значения сжимаемости тиомочевины I и параметры ячейки тиомочевины II, находим величину скачка, равную примерно 2%, что совпадает с данными Бриджмена. Однако этот результат не может считаться надежным из-за недостаточной точности эксперимента.

Рентгенограмма вращения тиомочевины II отличается от рентгенограммы вращения тиомочевины I наличием «новых» слоевых линий, указывающих на то, что период идентичности *c* при полиморфном переходе увеличивается в три раза, и тем, что на рентгенограмме вращения тиомочевины II отсутствует пятно (120), являющееся наиболее сильным пятном (*hk*0) на рентгенограмме тиомочевины I. Как уже было отмечено, молекулы слоя в тиомочевине I занимают плоскость симметрии, сохраняя, таким образом, симметрию *m* в кристалле, направление с перпендикулярно плоскости

слоя. Идентичные слои чередуются через один. При полиморфном переходе период c увеличивается в три раза, поэтому в тиомочевине II слои чередуются через пять. Увеличение периода c является следствием частичной потери симметрии при переходе. Дело сводится, по-видимому, к тому, что при $p = 3600$ *кг/см*^{2} в структуре тиомочевины исчезают зеркальные плоскости симметрии (молекула теряет симметрию в кристалле), исчезают ограничения, накладываемые плоскостями симметрии на расположение групп NH_2. Становится возможным любой поворот связей C—N относительно оси молекулы.

Таким образом, можно предположить, что в соседних слоях тиомочевины II связи C—N повернуты относительно друг друга на небольшой угол (угол не может быть большим, так как структуры тиомочевины I и II близки), что находит косвенное подтверждение в отсутствие на рентгенограммах пятна (120) и наличии сильного пятна (121).

Интенсивность пятна (hkl) на рентгенограмме характеризуется значением структурной амплитуды

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^{h} F_{hkl}^{i},$$

где F_{hkl}^{i} — доля структурной амплитуды, соответствующая рассеянию i-го атома. Для тиомочевины $F_{hkl} = F_{hkl}^{S} + F_{hkl}^{C} + F_{khl}^{N}$ (пренебрегаем рассеянием атомов водорода). Предполагая, что кривые атомного фактора серы, углерода и азота параллельны друг другу, вычисляем F_{120} для тиомочевины I. В относительных единицах

$$F_{120}^{S} = 0{,}1; \quad F_{120}^{C} = 4{,}5; \quad F_{120}^{N} = 13{,}8; \quad F_{120} = 18{,}5.$$

Таким образом, на интенсивность (120) в тиомочевине I влияют главным образом атомы азота, в значительно меньшей степени — атомы углерода и почти не влияют атомы серы.

Если считать, что в соседних слоях тиомочевины II связи C — N повернуты одна относительно другой на небольшой угол, то соответствующие атомы азота будут находиться на разных расстояниях от плоскости (120), приближаясь в то же время (в результате поворотов) к плоскости (121), вследствие чего на рентгенограмме тиомочевины II должно появиться сильное пятно (121) и значительно ослабнуть (по сравнению с тиомочевиной I) пятно (120).

Полиморфный переход I — II в тиомочевине изучался также на поликристаллических образцах. Дебаеграммы тиомочевины II были получены при $p = 4000$—7000 *кг/см*^{2} на медном излучении. В табл. 6 сравниваются данные ($\sin^2\theta$ для K_α — Cu) структуры тиомочевины II, полученные двумя методами: методом Дебая при $p = 4000$—7000 *кг/см*^{2} и методом вращения кристалла при $p = 3700$—5500 *кг/см*^{2}. Там же приводятся данные для тиомочевины при атмосферном давлении. Оба метода дали хорошее совпадение. Однако при этом выяснилось, что на дебаеграммах тиомочевины II отсутствуют все новые отражения: линии (121) и (116) сливаются друг с другом, очень слабые отражения (022), (024) и (027) на медном излучении не получились из-за поглощения.

Таким образом, полиморфный переход I$\rightleftarrows$II в тиомочевине характеризуется наличием строгой ориентационной связи между решетками фазы высокого и фазы низкого давления. Фаза высокого давления вырастает в виде монокристалла, и, следовательно, формирование ее происходит путем одновременной перестройки решетки старой фазы в решетку новой фазы, так что фазовый переход в тиомочевине носит кооперативный характер.

Таблица 6

(hkl)	Тиомочевина II				Тиомочевина I				
	Метод Дебая p=4000—7000 *кг/см²*		Метод вращения p=3700—5500 *кг/см²*		Метод Дебая p=1 *кг/см²*		Метод вращения p=1 *кг/см²*		
	I	$\sin^2\theta$	I	$\sin^2\theta$	I	$\sin^2\theta$	I	$\sin^2\theta$	(hkl)
(110)	слаб.	0,031	средн.	0,031	слаб.	0,029	сред.	0,030	110
(006)	сильн.	0,034	—	—	сильн.	0,032	—	—	002
(020)	слаб.	0,044	сильн.	0,044	сильн.	0,040	средн.	0,040	020
(022)	—	—	оч. оч. слаб.	0,048	сильн.	0,049	сильн.	0,049	021
					средн.	0,059	сильн.	0,060	120
(023)	сильн.	0,053	сильн.	0,053	средн.	0,061	сильн.	0,062	112
(024)	—	—	оч. оч. слаб.	0,060	слаб.	0,068	средн.	0,068	121
(121) }	сильн.	0,065	средн.	0,065	слаб.	0,072	средн.	0,073	022
(116) }			сильн.	0,065	слаб.	0,078	оч. слаб.	0,078	200
					слаб.	0,092	сильн.	0,092	103
123	слаб.	0,073	средн.	0,073	слаб.	0,096	сильн.	0,096	211
026 }	средн.	0,080	сильн.	0,079					
200 }			—						
027	—	—	оч. оч. слаб.	0,091					
109 }	средн.	0,097	сильн.	0,097					
213 }			средн.	0,099					

Структура мочевины III. Полиморфный переход I⇄III в мочевине изучался на монокристаллах и поликристаллических образцах. Дебаеграммы мочевины III были получены при гидростатическом и квазигидростатическом давлениях 6000—10000 *кг/см²*. На рис. 3 приведены три рентгенограммы мочевины, снятые на одну пленку при гидростатическом давлении: *а* — $p = 1$ *кг/см²* (до приложения давления), *б* — $p = 5400$ *кг/см²*, *в* — $p = 1$ *кг/см* (после снятия давления). Снимки указывают на обратимое изменение структуры при $p = 5400$ *кг/см²*. Как показано в табл. 7, данные рентгенограмм мочевины III при высоком гидростатическом и квазигидростатическом давлении совпадают.

Таблица 7

Данные дебаеграмм мочевины III при гидростатическом давлении 5400 *кг/см²*			Данные дебаеграмм мочевины III при квазигидростатическом давлении 6000—8000 *кг/см²*		
I	$\sin^2\theta$	d	I	$\sin^2\theta$	d
слаб.	0,030	4,43	оч. слаб.	0,016	6,02
сильн.	0,035	4,14	слаб.	0,030	4,45
сильн.	0,039	3,91	сильн.	0,034	4,16
сильн.	0,053	3,35	средн.	0,039	3,90
средн.	0,061	3,13	сильн.	0,052	3,36
слаб.	0,065	3,02	—	—	—
оч. слаб.	0,075	2,82	сильн.	0,064	3,05
оч. слаб.	0,083	2,67	слаб.	0,077	2,78
оч. слаб.	0,086	2,62	—	—	—
оч. слаб.	0,102	2,41	средн.	0,085	2,63
			слаб.	0,101	2,42

Подробный анализ полученных данных показал: 1) полиморфный переход I⇄III в мочевине, сопровождаемый изменением кристаллической структуры, происходит при $p = 5400$ *кг/см²*, что согласуется с данными Бриджмена; 2) мочевина III имеет симметрию не выше ромбической.

На рис. 4 представлены рентгенограммы вращения одного кристалла мочевины при давлениях: $p = 1$ *кг/см²* (до сжатия), $p = 5500$ *кг/см²*, $p = 1$ *кг/см²* (после снятия давления). При $p = 1$ *кг/см²* рентгенограммы

(до и после сжатия кристалла) соответствуют мочевине I, при $p = 5500$ *кг/см*^{2} — мочевине III (фаза высокого давления).

Из рассмотрения рис. 4 следует, что при переходе I→III кристалл частично разрушается (наряду с монокристальными пятнами на снимке рис. 4, *б* видны дебаевские линии); при обратном переходе III→I кристалл разрушается полностью (снимок рис. 4, *в* представляет собой дебаеграмму мочевины I). Более отчетливо это видно на рис. 5, на котором изображены рентгенограммы второго кристалла при давлениях: *а* — $p = 5400$ *кг/см*^{2} (мочевина III), *б* — $p = 1$ *кг/см*^{2} (после снятия давления — мочевина I). Вследствие узкой щели сосуда высокого давления [6] дифракционная картина на рентгенограмме рис. 5, *а* (в отличие от рис. 4, *б*) ограничена пятнами на нулевой и первой слоевых линиях. Полученные рентгенограммы позволили непосредственно оценить параметр ячейки мочевины III вдоль оси вращения *c*, равной 8,9 + 0,1 Å. Рентгенограммы Лауэ при $p = 5500$ *кг/см*^{2} указывают, что после перехода I→III структура становится ромбической.

В результате индицирования пятен на рентгенограммах типа 4,*б* установлены две возможных ромбических ячейки мочевины III:

1) $a = 8{,}2 \pm 0{,}2$ Å; $b = 7{,}3 \pm 0{,}2$ Å; $c = 8{,}9 \pm 0{,}1$ Å; $z = 8$.

2) $a = 8{,}2 \pm 0{,}2$ Å; $b = 3{,}6 \pm 0{,}2$ Å; $c = 8{,}9 \pm 0{,}1$ Å; $z = 4$.

Дополнительно были сняты рентгенограммы колебаний вокруг направлений a и c при $p = 5400$ *кг/см*^{2}, согласно которым $a = 8{,}2 \pm 0{,}3$Å; $c = 8{,}9 \pm 0{,}1$Å; следовательно, неопределенным остался параметр *b*.

Скачок объема в точке перехода I→III составляет 6,2% (по данным Бриджмена 6,42%). Для определения скачка сравнивались объемы элементарных ячеек фазы высокого и низкого давлений в точке перехода с учетом сжимаемости мочевины I.

Если принять, что в мочевине III сохраняются цепочки с расположением молекул в каждой, аналогичным расположению их в структуре мочевины I, то из кристаллохимических соображений (размеры молекул) следует, что при потере тетрагональной симметрии трансляционно идентичные цепочки находятся друг от друга на расстоянии не меньшем 7,2Å. В этом случае параметры ячейки мочевины III будут равны: $a = 8{,}2$Å; $b = 7{,}3$Å; $c = 8{,}9$Å; $z = 8$.

Предположение о сохранении цепочек после полиморфного перехода кажется довольно естественным в виду прочности водородных связей; выше было показано, что линейная сжимаемость мочевины I в направлении цепочки очень мала.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность чл.-корр. Л. Ф. Верещагину за внимание к работе и ценные советы и В. Г. Горшкову за помощь при проведении эксперимента.

Выводы

1. Определена линейная сжимаемость мочевины I и тиомочевины I в разных кристаллографических направлениях. Установлено, что наибольшая сжимаемость наблюдается в направлении слабых связей.

2. Рентгенографически обнаружен полиморфный переход I⇄II в тиомочевине при $p = 3600$ *кг/см*^{2}, сопровождаемый частичной потерей симметрии структуры, что приводит к увеличению элементарной ячейки в три раза.

3. Рентгенографически обнаружен переход I ⇄ III в мочевине при $p = 5400$ *кг/см*^{2}, сопровождаемый понижением тетрагональной симметрии структуры до ромбической. Установлены параметры ячейки мочевины III.

4. Переходы I $\rightleftarrows$ III в мочевине и I $\rightleftarrows$ II в тиомочевине характеризуются наличием строгой ориентационной связи между решетками фаз высокого и низкого давлений.

Институт физики высоких давлений

Поступила
16.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия. АН СССР, 1955.
2. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 52, 91, 1916.
3. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 52, 57, 1916.
4. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 72, 227, 1938.
5. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 76, 78, 1948.
6. Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, В. В. Евдокимова, Приборы техн. экспер., 3, 90, 1958.
7. Б. К. Лемажихин, Л. А. Лебедев, Приборы техн. экспер., 1, 136, 1960.
8. Л. Ф. Верещагин, И. В. Брандт, Докл. АН СССР, 108, 423, 1956.
9. С. С. Кабалкина, Докл. АН СССР, 125, 114, 1959.
10. С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Докл. АН СССР, 131, 300, 1960.
11. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, 1950.
12. R. E. Gilbert, K. Lonsdale, Acta crystallogr., 9, 697A, 1956.
13. P. Vaughan, J. Donohue, Acta crystallogr., 5, 530, 1952.
14. З. В. Звонкова, Ю. Татнулатов, Кристаллография, 3, 553, 1958

X-RAY STUDY OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF UREA AND THIOUREA AT HIGH PRESSURE

S. S. Kabalkina (*Moscow*)

Summary

The linear compressibility of urea I and thiourea I in various crystal directions has been determined. The greatest compressibility has been found to take place in the direction of weak bonds. X-ray analysis has revealed a polymorphous transition I $\rightleftarrows$ II of thiourea at $p = 3600$ kg/cm^2. The transition is accompanied by partial loss in symmetry, which leads to a threefold increase in size of the elementary cell. In urea a transition I $\rightleftarrows$ III at $p = 5400$ kg/cm^2 has been revealed by X-ray analysis. This is accompanied by a decrease in tetragonal to rhombic symmetry. The cell parameters of urea III have been determined. The I $\rightleftarrows$ III transitions in urea and I $\rightleftarrows$ II in thiourea are characterized by strict orientational connection between the lattices of the high and low pressure phases.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

КИНЕТИКА КРЕКИНГА ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК КИСЛОРОДА

II. СТАРЕНИЕ И АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СОСУДА

В. А. Полторак

При проведении опытов по крекингу пропана с добавками кислорода наблюдаются явления старения и активации поверхности сосуда.

После проведения в кварцевом сосуде в статических условиях * большого числа опытов по крекингу смесей $C_3H_8 + O_2$ одна и та же по величине добавка кислорода начинает вызывать гораздо меньшее увеличение начальной скорости крекинга C_3H_8, изменяется и сам вид кинетической кривой (рис. 1, кривые *1* и *2*). Кинетическая кривая крекинга C_3H_8 без добавки кислорода при этом практически не изменяется. После проведения в таком «старом» сосуде ряда опытов по крекингу смесей $C_3H_8 + NO + O_2$ одна и та же по величине добавка кислорода начинает вызывать все

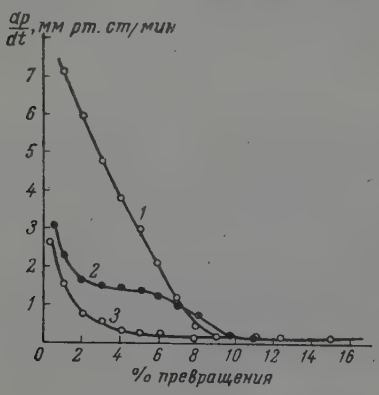


Рис. 1. Зависимость скорости реакции крекинга C_3H_8 и смеси $C_3H_8 + 4\%\ O_2$ от глубины превращения при 600° $p_{C_3H_8}\% = 50$ *мм* рт. ст.: *1* — $C_3H_8 + 4\% O_2$ (сосуд в начале работы с ним); *2* — $C_3H_8 + 4\% O_2$ (сосуд после проведения в нем большого числа опытов по крекингу смесей пропана с кислородом); *3* — C_3H_8

большее и большее увеличение начальной скорости крекинга смеси $C_3H_8 + O_2$ (рис. 2, кривые *1—4*). После некоторого числа опытов достигается максимальное значение скорости, и кинетические кривые принимают вид кривой *4* рис. 2. При этом скорость крекинга пропана без добавки кислорода также возрастает, но гораздо меньше (рис. 2, кривые *5* и *6*). Такое же действие на кинетику крекинга смеси $C_3H_8 + O_2$ оказывает и предварительное прогревание в сосуде смеси $NO + O_2$ с последующим откачиванием. При проведении реакции крекинга смеси $C_3H_8 + O_2$ в таком «активированном» сосуде, где кинетическая кривая имеет вид кривой *4* (рис. 2), добавка малого количества NO уже не вызывает дополнительного увеличения скорости реакции, как это имеет место при проведении реакции в сосуде без предварительной обработки [1]. Активация устраняется путем промывания сосуда водой.

* Методика эксперимента описана в [1]. Все опыты проводились при 600°, смесь $C_3H_8 + 4\%\ O_2$, давление C_3H_8 50 *мм* рт. ст.

После обработки активированного сосуда путем прогревания в нем пропилена добавка кислорода начинает вызывать меньшее действие (начальная скорость крекинга смеси $C_3H_8 + 4\%\ O_2$ уменьшается с 9,3 *мм* рт. ст./мин. до 4,2 *мм* рт. ст./мин).

Предварительная обработка сосуда путем прогревания в нем смеси $NO + H_2S$ вызывает уменьшение скорости крекинга чистого C_3H_8 [2]. Добавка кислорода при проведении процесса в таком сосуде вызывает большее увеличением начальной скорости, чем при проведении реакции в сосуде без предварительной обработки. Начальная скорость крекинга смеси $C_3H_8 + 4\%\ O_2$ увеличилась до 12 *мм* рт. ст./мин.

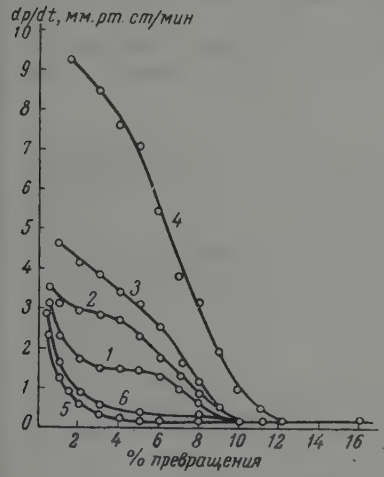


Рис. 2

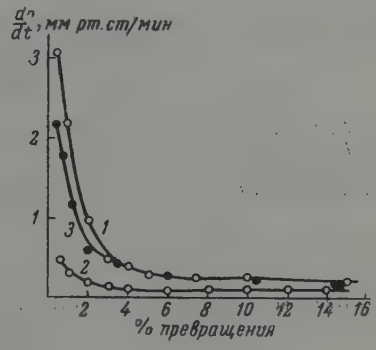


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости реакции крекинга C_3H_8 и смеси $C_3H_8 + 4\%\ O_2$ от глубины превращения при 600° и $p_{C_3H_8} = 50$ *мм* рт. ст.: *1* — $C_3H_8 + 4\%\ O_2$ («старый» сосуд); *2* — *4* — $C_3H_8 + 4\%\ O_2$ (сосуд после проведения в нем 5,10 и 25 опытов по крекингу смесей $C_3H_8 + O_2 + NO$); *5* — C_3H_8 («старый» сосуд); *6* — C_3H_8 сосуд после проведения в нем 25 опытов по крекингу смесей $C_3H_8 + O_2 + NO$

Рис. 3. Зависимость скорости реакции крекинга C_3H_8 от глубины превращения при 600° $p_{C_3H_8} = 50$ *мм* рт. ст.: *1* — сосуд без набивки; *2* — сосуд с набивкой без предварительной обработки; *3* — сосуд с набивкой обработан смесью $NO + O_2$

При проведении опытов по влиянию обработки смесью $NO + O_2$ сосуда с набивкой (сосуд был заполнен кварцевыми трубочками диаметром 3—4 *мм* и длиной 10 *мм*) были получены следующие результаты.

Кривая *1* рис. 3 изображает изменение скорости крекинга C_3H_8 с глубиной превращения в сосуде без набивки и без предварительной обработки, кривая *2* — изменение скорости крекинга C_3H_8 с глубиной превращения в сосуде с набивкой. После обработки сосуда с набивкой смесью $NO + O_2$ скорость крекинга C_3H_8 в нем значительно возросла (рис. 3, кривая *3*).

Сосуд обрабатывался следующим образом: последовательным впуском в сосуд при 600° была составлена смесь 2 *мм* рт. ст. $NO + 2$ *мм* рт. ст. O_2, которая и прогревалась в нем в течение 20 мин.; затем сосуд откачивался до 10^{-4} *мм* рт. ст. Полученная в результате обработки смесью $NO + O_2$ «активность» поверхности весьма устойчива и сохраняется в течение длительного времени.

Описанные здесь факты изменения кинетики процесса крекинга смеси $C_3H_8 + O_2$ в результате обработки поверхности идущей реакцией или некоторыми газами подтверждают предположение о гетерогенном характере процесса зарождения цепей при крекинге смесей пропана с кислородом. Полученные данные согласуются с рассматриваемой в работах

[1—3] общей схемой двух механизмов гетерогенного зарождения цепей в процессе крекинга углеводородов, вместе с тем ряд моментов остается с этой точки зрения неясным.

Выводы

1. При проведении опытов по крекингу смесей $C_3H_8 + O_2$ наблюдается изменение кинетики процесса крекинга в результате обработки поверхности сосуда идущей реакцией или путем прогревания в сосуде смесей некоторых газов.

2. Полученные данные подтверждают предположение о том, что реакция зарождения в процессе крекинга смеси $C_3H_8 + O_2$ является гетерогенным процессом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
7.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Полторак, В. В. Воеводский, Ж. физ. химии, 35, № 1, 1961.
2. В. А. Полторак, Л. Я. Лейтис, В. В. Воеводский, Ж. физ. химии, 33, 2959, 1959.
3. V. V. Voevodsky, Trans. Faraday Soc., 55, 65, 1959.

CRACKING KINETICS OF PROPANE IN THE PRESENCE OF OXYGEN ADDITIONS.

II. THE AGING AND ACTIVATION OF THE VESSEL WALL

B. A. Poltorak (Moscow)

Summary

In experiments on the cracking of $C_3H_8 + O_2$ mixtures «aging» and «activation» of the surface of the reaction vessel are observed. When a large number of runs are carried out in a vessel the initial cracking rate of the mixture falls. If a number of runs with the mixture $C_3H_8 + NO$ are then carried out in this «aged» vessel or the mixture $NO + O_2$ is heated in it the initial rate of $C_3H_8 + O_2$ cracking increases. Heating of propylene in the «activated» vessel leads to a fall in the rate. Preliminary treatment of the vessel by heating in it a mixture of $NO + H_2S$ causes an increase in the initial cracking rate of $C_3H_8 + O_2$. The results confirm the assumption that the initiation reaction in the cracking of $C_3H_8 + O_2$ mixture is of a heterogeneous character.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

В. Н. Никулин и П. В. Замурагин

В предыдущих статьях [1—5] одного из авторов работы указывалось, что на процесс электровосстановления оказывают влияние структура и кристаллографическая характеристика электродов.

В некоторых случаях между параметрами кристаллической решетки металла электрода и параметрами реагирующего вещества удалось установить определенную зависимость [4, 5].

Целью настоящего исследования является выяснение роли структуры и кристаллографической характеристики поверхности электрода на процесс электровосстановления пировиноградной кислоты.

В литературе имеется ряд противоречивых сведений о восстановлении пировиноградной кислоты на ртутном капельном электроде [6—13]. С целью уточнения некоторых свойств растворов пировиноградной кислоты, имеющих значение для понимания электродных процессов на твердых электродах, предварительно были проведены полярографические опыты.

Экспериментальная часть

Полярографические опыты показали, что в растворах, приготовленных из свежеперегнанной кислоты, на полярограмме получается одна волна приблизительно при потенциале —0,4 V относительно насыщенного каломельного электрода. Высота волны пропорциональна концентрации пировиноградной кислоты (рис. 1).

В растворах, которые готовились из пировиноградной кислоты, длительное время подвергавшейся воздействию воздуха, на полярограмме получались две волны; первая с потенциалом полуволны около — 0,25 V, вторая с потенциалом полуволны — 0,7 V относительно насыщенного каломельного электрода. Высота первой волны не зависит от концентрации пировиноградной кислоты, а высота второй волны пропорциональна ее концентрации (рис. 2).

Таким образом, можно считать, что первая волна обусловлена восстановлением продукта окисления пировиноградной кислоты кислородом воздуха [14].

Далее было установлено, что скорость восстановления пировиноградной кислоты на ртутном капельном электроде лимитируется диффузией, что следует из соблюдения условия $i = a\sqrt{h}$ (i — предельный ток, h — высота столба ртути капельного электрода). Эта зависимость для двух температур приведена на рис. 3.

Однако, как и в большинстве случаев восстановления органических веществ на ртутном капельном электроде, восстановление пировиноградной кислоты протекает необратимо. Сказанное можно иллюстрировать осциллограммой, приведенной на рис. 4. Осциллограмма была снята на установке, аналогичной описанной в литературе [15].

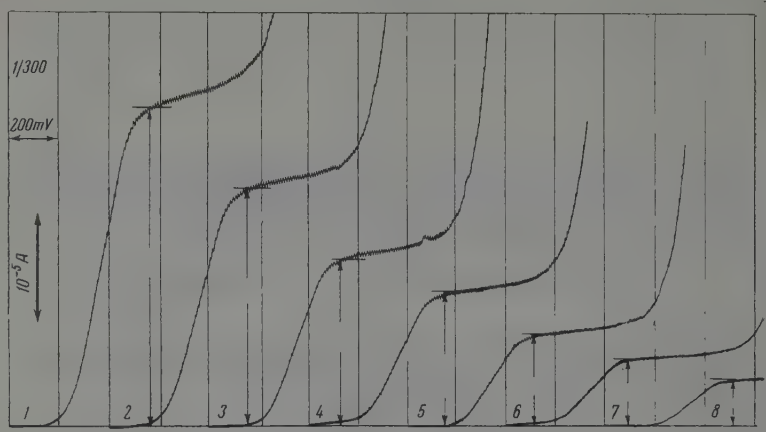


Рис. 1. Зависимость высоты волны от концентрации пировиноградной кислоты: *1* — 0,0100; *2* — 0,0075; *3* — 0,0056; *4* — 0,0042; *5* — 0,0032; *6* — 0,0024; *7* — 0,0019, *8* — 0,0014 *моль/л*. Фон — буферный раствор из 1*M* HCl + 0,1*M* KCl; pH-0,7. Полярограммы снимались от 0,2V относительно насыщенного каломельного электрода

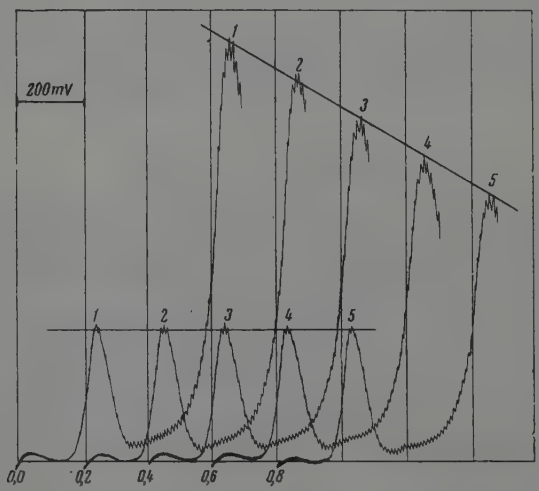


Рис. 2. Производные полярограммы растворов, содержащих переменную концентрацию пировиноградной кислоты и постоянную концентрацию ее окисленной формы

Из производных полярограмм, приведенных на рис. 5, видно, что в точке нулевого заряда ртути скорость восстановления пировиноградной кислоты уменьшается, что связано с адсорбционными процессами на ртутной капле [16]. Смещая потенциал восстановления пировиноградной кислоты в положительную или отрицательную сторону путем изменения pH раствора, можно наблюдать изменение этого эффекта. Наблюдаемое явление позволяет сделать допущение, что и в случае твердых

электродов адсорбция будет оказывать влияние на процесс электровосстановления пировиноградной кислоты.

Пировиноградная кислота получалась сухой перегонкой винной кислоты [17—19] и очищалась фракционной перегонкой под вакуумом.

Электролизу подвергались 0,01 *M* растворы пировиноградной кислоты в электролите из 1 *M* HCl + 0,1 *M* KCl. Электролит готовился на бидистиллате из свежих фиксанальных реактивов.

Электролиз проводился в электролизере, схема которого описана ранее [3], при 25° и плотности тока 2 *mA/см*². В качестве электродов с контролируемой структурой поверхности применялись различные грани монокристаллов или поликристаллические электроды с определенной текстурой. Методика подготовки электродов описана в работах [1—5].

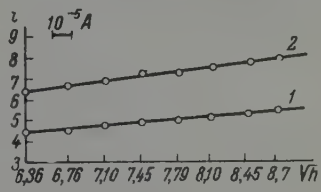


Рис. 3. Проверка соотношения $i = a\sqrt{h}$ (i — предельный ток, h — высота столба ртути капельного электрода): *1* — 25°; *2* — 45°

Контроль за изменением концентрации пировиноградной кислоты в электролизере производился полярографическим методом при помощи полярографа системы Гейровского (модель ЛП-55), который позволял снимать, помимо обычных полярограмм, также и производные, что расширяло возможности контроля.

Результаты опытов по восстановлению пировиноградной кислоты на различных гранях монокристаллов серебра и меди приведены на рис. 6. На этом же рисунке приведены результаты восстановления пировиноградной кислоты химическим путем на двух гранях монокристалла цинка за счет водорода, образующегося при растворении металла электрода.

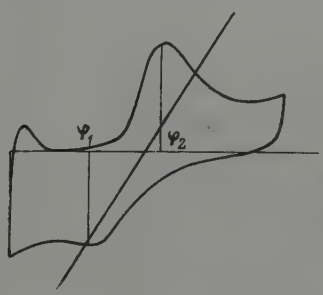


Рис. 4. Кривая дифференциальной емкости пировиноградной кислоты. Концентрация — 0,01*M*. Фон — 1*M* HCl + 0,1 *M* KCl. Осциллогамма и калибровка сняты при одной и той же чувствительности. Амплитуда напряжения $A = 1{,}23$ V. Постоянная слагающая $\varphi = -0{,}7$ V. Эталонное сопротивление $R = 2454\ \Omega$; $\varphi_1 = -0{,}47$ V; $\varphi_2 = -0{,}77$ V; $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = 300$ mV (в случае обратимости $\Delta\varphi = 40$ mV)

Наряду с этим, в аналогичных условиях были проведены опыты восстановления пировиноградной кислоты, которая длительное время подвергалась воздействию воздуха. Результаты опытов для монокристаллических электродов приведены на рис. 7.

Для металлов с различной структурой и ориентацией кристаллов электрода результаты восстановления окисленной формы пировиноградной кислоты приведены на рис. 8, неокисленной — на рис. 9.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 6, в случае серебра наименьшая скорость восстановления кислоты наблюдается на грани куба, наибольшая — на грани октаэдра.

На меди скорость восстановления больше, чем на серебре, но порядок активности граней тот же.

Опыты восстановления пировиноградной кислоты химическим путем на различных гранях монокристалла цинка показали, что и в этом случае на различных гранях скорость восстановления будет различной.

Во всех опытах было замечено, что восстановление пировиноградной кислоты наблюдается при потенциалах не меньших, чем потенциал вы-

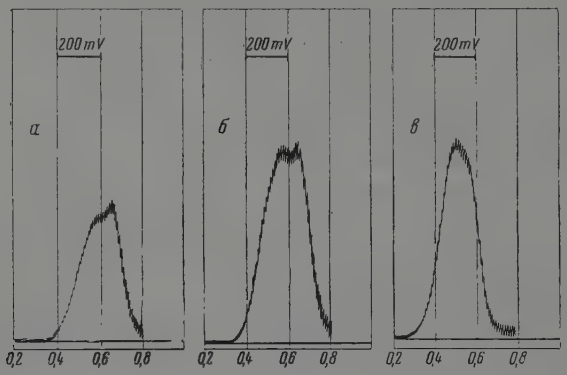


Рис. 5. Производные полярограммы чистой пировиноградной кислоты при различных pH раствора: *а* — pH = 0,9; *б* — pH = 0,7; *в* — pH = 0,3. Концентрация кислоты 0,01 *M*. Фон — 1 *M* HCl + 0,1 *M* KCl. Полярограммы снимались от 0,2 V

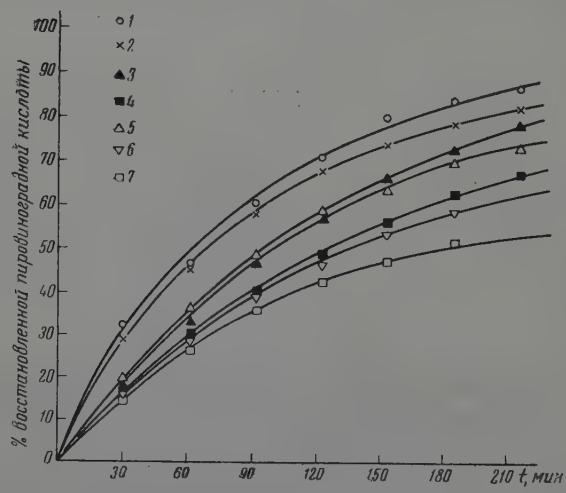


Рис. 6. Кривые скорости восстановления пировиноградной кислоты на различных гранях монокристаллов серебра, меди и цинка: *1* — (1010) Zn; *2* — (0001) Zn; *3* — (110) Cu; *4* — (100) Cu; *5* — (111) A; *6* — (110) Ag; *7* — (100) Ag

деления водорода. Это обстоятельство показывает, что восстановление пировиноградной кислоты можно рассматривать как процесс гидрирования. В соответствие с литературными данными [20, 21] следовало ожидать, что гидрирование пировиноградной кислоты возможно лишь на металлах с высоким перенапряжением. В действительности наблюдаемое

гидрирование кислоты на металлах с низким перенапряжением можно объяснить возможностью образования енольной формы, которая как ненасыщенное соединение, способна гидрироваться на металлах с низким перенапряжением водорода. Подтверждением сказанному могут служить

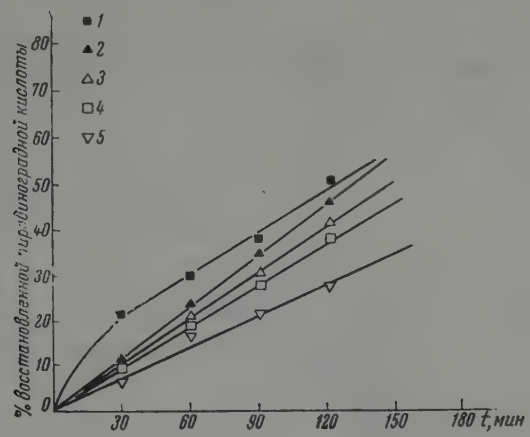


Рис. 7. То же, что рис. 6 для смеси пировиноградной кислоты с ее окисленной формой: *1*—(100) Cu; *2*—(110) Cu; *3* — (111) Ag; *4* — (100) Ag; *5* — (110) Ag

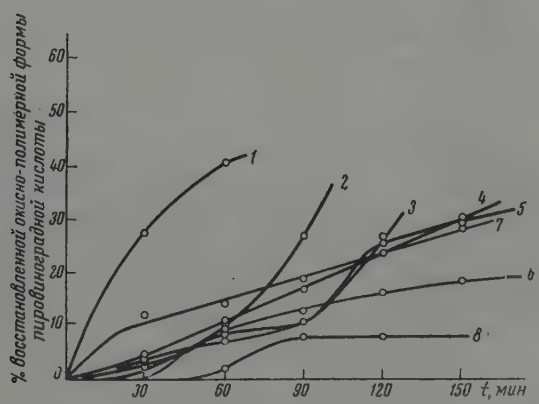


Рис. 8. Кинетические кривые восстановления окисленной формы пировиноградной кислоты на металлах с различной структурой: *1* — Pb амальгамированный; *2* — Cd поликристаллический; *3* — Pb поликристаллический; *4* — Pb электроосажденный из борфтористого электролита; *5* — Cu поликристаллическая; 6 — Sn поликристаллическое; *7* — Ni прокатанный; *8* — Ni электроосажденный

проведенные нами опыты с глиоксиловой кислотой. Глиоксиловая кислота не способна переходить в енольную форму и не гидрируется в аналогичных условиях.

Наличие в растворе окисленной формы пировиноградной кислоты уменьшает скорость гидрирования, что видно на рис. 7. Кроме того, присутствие окисленной формы в растворе изменяет порядок активности граней монокристаллов серебра и меди.

Уменьшение общей скорости гидрирования кислоты, нам кажется, можно объяснить тем, что адсорбция окисленной формы на поверхности электрода затрудняет доступ пировиноградной кислоты к поверхности и тем самым затрудняет процесс гидрирования. Перераспределение активности граней можно объяснить тем, что адсорбция на различных гранях происходит по-разному [22].

Из рис. 8 и 9 видно, что на процесс гидрирования оказывает существенное влияние природа металла и его структура. Наименьшая скорость гидрирования наблюдается на платине, на металле с наиболее низким перенапряжением водорода.

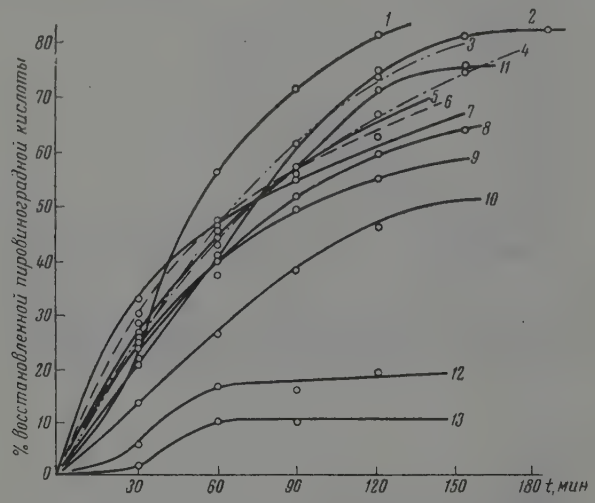


Рис. 9. Кинетические кривые восстановления пировиноградной кислоты на металлах различной структуры из раствора, содержащего ее «окисленную» форму: *1* — Pb электроосажденный из фенолсульфонового электролита; *2* —Cu поликристаллическая; *3* —Pb поликристаллический; *4* — Pb электроосажденный из борфтористого электролита; *5* — Ag поликристаллическое; *6* — Pb амальгамированный; *7* — Cd поликристаллический; *8* — Sn поликристаллическое; *9* — Au поликристаллическое; *10* — Ni электроосажденный; *11* — Ni прокатанный; *12* — Pt электроосажденная; *13* — Pt механически полированная

В соответствии с литературными данными [23—25] металлы по электрокаталитической гидрогенизационной активности располагаются в порядке ее возрастания следующим образом:

Pt, Ni, Fe, Cu, Ag, Sn, Cd, Pb, Hg.

Подобие этого порядка соблюдается и в наших опытах. Однако структурные особенности металлов оказывают существенное влияние на этот порядок. Например, электрокаталитическая активность свинца может быть больше и меньше активности никеля в зависимости от их структуры.

Выводы

1. Очищенная фракционной перегонкой пировиноградная кислота в буферном растворе из 1 *M* HCl + 0,1 *M* KCl дает на полярограмме одну волну. При длительном стоянии кислота окисляется кислородом воздуха, образуя окисленную форму, которая дает на полярограмме свою волну при

более положительных потенциалах, чем потенциал восстановления пировиноградной кислоты.

2. Восстановление пировиноградной кислоты можно рассматривать как реакцию гидрирования. На скорость гидрирования оказывают влияние как природа металла, так и его структура.

3. На скорость электрогидрирования пировиноградной кислоты могут оказывать влияние адсорбционные процессы, а восстановление ее на металлах с низким перенапряжением можно объяснить тем, что в приэлектродном слое имеет место переход кетонной формы в енольную.

4. Металлы по электрокаталитической активности располагаются примерно в том порядке, который приводится в литературе. Однако на этот порядок оказывает существенное влияние структура металла.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
7.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никулин и С. М. Кочергин, Ж. физ. химии, **30**, 2337, 1956.
2. В. Н. Никулин, Ж. физ. химии, **32**, 1035, 1958.
3. В. Н. Никулин, Ж. физ. химии, **32**, 1451, 1958.
4. В. Н. Никулин, Ж. физ. химии, **33**, 1360, 1959.
5. В. Н. Никулин, Ж. физ. химии, 34, 1360, 1960.
6. O. H. Müller, J. P. Baumberger, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 5900, 1939.
7. L. Schwaer, Collect. Czechoslov, Chem. Commun., **7**, 325, 1935.
8. H. Abkins, F. W. Gox, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1151, 1938.
9. A. Winkel, G. Proske, Ber., **69**, 1917, 1936.
10. И. М. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография. Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1948.
11. G. Schwarzenbach u. E. Filder, Helv. chim. acta, **25**, 1044, 1944.
12. Р. Брдичка, Химия, **1**, 16, 1951.
13. А. М. Кузин и И. Е. Эльпинер, Биохимия, **12**, 509, 1947.
14. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, Химтеорет. Ленинград, 1937.
15. J. Laveland, P. Elving, J. Phys. Chem., **56**, 250, 255, 1952.
16. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, Ж. физ. химии, **26**, 731, 1952.
17. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1953.
18. «Органическая химия по Вёлеру и Фиттиху», Издание Товарищества «Общественная польза», С. Петербург, 1871.
19. Химические реактивы и препараты. Госхимиздат. Москва — Ленинград, 1953.
20. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, **24**, 1428, 1950.
21. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, **26**, 1688, 1952.
22. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ОГИЗ, Москва — Ленинград, 1947.
23. Tafel, Z. phys. Chem., **34**, 20, 1920.
24. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Ж. физ. химии, **7**, 645, 1936.
25. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **26**, 112, 1952.

EFFECT OF THE STRUCTURE AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF ELECTRODES IN THE ELECTROREDUCTION OF PYRUVIC ACID

V. N. Nikulin and ***P. V. Zamuragin*** *(Kazan')*

Summary

Data have been presented concerning the electroreduction of pyruvic acid on different faces of silver and copper monocrystals and the dependence of the process upon the nature and structure of various metals.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ЙОДАТА И БИХРОМАТА НАТРИЯ И ХЛОРОПЛАТИНАТА АММОНИЯ

А. А. Шидловский и К. В. Валкина

В работе А. Ф. Капустинского и одного из нас [1] рассматриваются постоянные разности в теплотах образования твердых солей с одним и тем же анионом: солей натрия, калия и аммония, и указывается, что постоянная разность $K^+ - NH_4^+$ равна 28,4 ± 2 *ккал/г-экв*, а постоянная разность $Na^+ - NH_4^+$ равна 22,6 ± 2 *ккал/г-экв*.

С целью проверки применимости указанных выше значений разности для приближенного вычисления неизвестных теплот образования солей калия, натрия или аммония нами было осуществлено экспериментальное определение теплот образования солей: $NaJO_3$, $Na_2Cr_2O_7$ и $(NH_4)_2PtCl_6$, для которых эти данные отсутствовали в термохимических справочниках [2, 3].

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели производились измерения при 25° теплот растворения в воде вышеуказанных солей.

Йодноватокислый натрий получался нами при взаимодействии водных растворов йодноватой кислоты марки «ч. д. а.» и карбоната натрия марки «х. ч.». Выпавший в осадок йодат натрия отфильтровывался и промывался холодной водой с проверкой на полноту удаления ионов H^+ и CO_3^{2-}. Обезвоживание йодата натрия проводилось в сушильном шкафу при 140—150° до постоянного веса. Содержание йодата натрия в сухом препарате, определенное йодометрическим методом по реакции: $JO_3^+ + 6H^+ + 5J^- = 3H_2O + 3J_2$, было найдено равным 100,1%. Содержание $Na_2Cr_2O_7$ в двухводном бихромате натрия марки «чистый», определенное йодометрическим методом [4], было найдено равным 99,0%. Получение безводного бихромата натрия производилось нагреванием $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ при 140—150° до постоянного веса.

Для получения хлороплатината аммония нами был использован препарат $Na_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ (ампулы с расфасовкой по 1 *г*); при сливании насыщенных водных растворов Na_2PtCl_6 и NH_4Cl (последний марки «чистый») выпадал желтый мелкокристаллический осадок $(NH_4)_2PtCl_6$, который отфильтровывался, промывался дистиллированной водой и высушивался в сушильном шкафу при 60° до постоянного веса. Содержание платины в нем было найдено равным 43,5%, что соответствует содержанию $(NH_4)_2PtCl_6$ в препарате 99,1%.

Измерение теплот растворения производилось в калориметре, использованном нами при выполнении работы [1]. Температура измерялась при помощи паспортизованного ртутного калориметрического термометра со шкалой 23—27° и ценой деления 0,01°. Точность отсчета составляла ± 0,001°. Водяное число калориметра определялось растворением в воде KCl марки «х. ч.». При расчетах для теплоты растворения моля KCl в 200 молях воды принималось значение [5], равное —4,19 *ккал/моль*. Понижение температуры в наших опытах было в пределах от 0,15 до 0,4° [для $(NH_4)_2PtCl_6$ только 0,1°]. С учетом точности измерения погрешность отсчета следует оценить в 0,5 — 1,0% [для $(NH_4)_2PtCl_6$ точность ~ 2%]. Продолжительность главного периода ни в одном опыте не превышала 6—8 мин.

Обсуждение результатов

Используя имеющиеся в литературе [2] данные о теплоте образования $(-\Delta H_{298})$ $NaJO_{3aq}$ (1000), равной 112,32 *ккал/моль*, и результаты наших измерений (табл. 1), находим значение теплоты образования для кристаллического йодата натрия

$$-\Delta H_{298} = 112{,}32 + 4{,}9 = 117{,}2 \pm 0.2 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 1

Результаты калориметрических опытов

Соль	Навеска, г	Разведение	Изменение температуры с поправкой на радиацию, °C	В том числе поправка на радиацию, °C	Водяное число калориметра, *ккал*	Теплота растворения 1 моля соли, *ккал*	Среднее, *ккал*
$NaJO_3$	4,409	1000	—0,258	0,001	427	—4,94	—4,9
	4,417	998	—0,252	0,001	427	—4,82	
	4,405	1000	—0,249	0,000	427	—4,87	
$Na_2Cr_2O_7$ безводная	4,856	1200	—0,144	0,008	427	—3,32	—3,4
	4,855	1200	—0,151	0,012	427	—3,47	
	4,859	1199	0,148	0,006	427	—3,40	
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	5,516	1201	—0,392	0,007	427	—9,04	—9,1
	5,525	1199	—0,398	0,021	427	—9,17	
	5,525	1199	—0,394	0,012	427	—9,08	
$(NH_4)_2PtCl_6$	1,518	6441	—0,096	0,006	426	—11,9	—11,9
	1,509	6480	—0,095	0,007	426	—11,9	

Используя литературные данные [3] о теплоте образования $Na_2Cr_2O_{7aq}$ (1200) 465,6 *ккал/моль* и данные наших измерений, находим значение теплоты образования для кристаллического безводного бихромата натрия

$$-\Delta H_{298} = 465{,}6 + 3{,}4 = 469{,}0 \pm 0{,}2 \text{ ккал/моль}.$$

Теплота гидратации бихромата натрия:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O = Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O_{кр} + Q$$

может быть найдена как разность теплот растворения дигидрата и безводной соли

$$Q = 9{,}1 - 3{,}4 = 5{,}7 \pm 0{,}2 \text{ ккал/моль}.$$

Отметим, что Херман и Лауриссенс [6], работавшие при нестандартной температуре 20°, получили для бихромата натрия при разведении 1 : 200 теплоту растворения безводной соли, равную 2,39 *ккал/моль*, а для дигидрата 8,45 *ккал/моль* и вычислили отсюда теплоту гидратации

$$Q = 8{,}45 - 2{,}39 = 6{,}06 \text{ ккал/моль}.$$

Теплота образования $(NH_4)_2PtCl_{6aq}$ была вычислена нами суммированием теплот образования ионов $2NH_4^{+1}$ и $PtCl_6^{2-}$ в водном растворе [2]:

$$-\Delta H_{298(NH_4)_2PtCl_{6aq}} = 31{,}74 \cdot 2 + 167{,}4 = 230{,}88 \text{ ккал}.$$

Используя полученное нами значение теплоты растворения $(NH_4)_2PtCl_6$, мы получаем для кристаллического хлороплатината аммония:

$$-\Delta H_{298} = 230{,}9 + 11{,}9 = 242{,}8 \pm 0{,}4 \text{ ккал/моль}.$$

Сопоставим теперь данные, полученные путем предвычисления с использованием значений постоянных разностей, с экспериментальными данными (табл. 2).

Как видно из табл. 2, разность между вычисленными величинами и данными, полученными путем эксперимента, ни в одном случае не превышает 2 *ккал/моль*.

Таблица 2

Теплоты образования кристаллических солей натрия и аммония
(*ккал/моль*)

Данные [2]		Постоянная разность, *ккал*	Кристаллич. соль	$-\Delta H_{298}$	
кристаллич. соль	$-\Delta H_{298}$			вычисл.	экспер.
NH_4JO_3	94,0*	+22,6	$NaJO_3$	116,6	117,2
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	425,5	+45,2	$Na_2Cr_2O_7$	470,7	469,0
K_2PtCl_6	301,0	—56,8	$(NH_4)_2PtCl_6$	244,2	242,8

* Определена нами [1].

Следует, однако, указать, что хорошее совпадение величин, вычисляемых с использованием постоянных разностей, с данными эксперимента, очевидно, будет иметь место лишь тогда, когда равны или близки между собой теплоты растворения сравниваемой пары солей. Мы предполагаем, что условием, благоприятствующим этому, будет являться изоморфность сравниваемых солей, что, как известно, наблюдается для солей калия и аммония.

Из других рядов соединений, имеющих при наличии одинаковых анионов постоянную разность теплот образования для кристаллических солей, отметим соединения цинка и меди, для которых разность $Zn^{2+} - Cu^{2+} = -24{,}0 \pm 2$ *ккал/г-экв* (мы сопоставили данные для 11 пар солей).

Из соединений, имеющих постоянную разность в теплотах образования при наличии одинаковых катионов, отметим ортофосфаты и ортоарсенаты, для которых разность $PO_4^{-3} - AsO_4^{3-} = 31 \pm 2$ *ккал/г-экв* (мы составили данные для 12 пар солей).

Выводы

1. Калориметрическим методом определены теплоты растворения в воде солей: $NaJO_3$, $Na_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2PtCl_6$. Исходя из этих данных, вычислены стандартные теплоты образования:

$$NaJO_{3_{кр}},\ \Delta H_{298} = -117{,}2 \pm 0{,}2\ ккал/моль.$$
$$Na_2Cr_2O_{7_{кр}},\ \Delta H_{298} = -469{,}0 \pm 0{,}2\ ккал/моль;$$
$$(NH_4)_2\,PtCl_{6_{кр}},\ \Delta H_{298} = -242{,}8 \pm 0{,}4\ ккал/моль.$$

2. Указанные выше данные сопоставлены с значениями теплот образования, вычисленными с использованием постоянных разностей ($K^+ - NH_4^+$) и ($Na^+ - NH_4^+$).

Московский институт
химического машиностроения

Поступила
7.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, А. А. Шидловский, Ю. С. Шидловская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 385, 1958.
2. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1952.
3. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, М., 1949.
4. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, М.— Л., 1948.
5. К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович, Ж. прикл. химии, 22, 1078, 1949.
6. M. A. Herman, M. G. Lauryssens, Meded. Koninkl. vlaamse acad. wet. letteren en schone kunsten, Belgie, Kl. wet., 16, № 15, 8, 1954.

HEATS OF FORMATION OF SODIUM IODATE AND BICHROMATE AND OF AMMONIUM CHLOROPLATINATE

A. A. Shidlovskiĭ and *K. V. Valkina* (*Moscow*)

Summary

The heats of solution in water of the salts $NaIO_3$, $Na_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ and $(NH_4)_2PtCl_6$ have been determined calorimetrically. From the data obtained the standard heats of formation have been calculated of the compounds:

$NaIO_{3(cr)}$ $\Delta H_{298} = -117.2 \pm 0.2$ kcal/mole,

$Na_2Cr_2O_{7(cr)}$ $\Delta H_{298} = -469.0 \pm 0.2$ kcal/mole,

$(NH_4)_2PtCl_{6(cr)}$ $\Delta H_{298} = -242.8 \pm 0.4$ kcal/mole.

The results have been compared with the values for the heats of formation calculated with the aid of the constant differences $(K^+ - NH_4^+)$ and $(Na^+ - NH_4^+)$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПАЛЛАДИИ

I. УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Т. А. Поспелова, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин

Сопоставление свободных энергий образования воды и перекиси водорода из элементов:

$$\Delta F^0_{H_2O} = -56{,}56 \text{ ккал } (H_2O \text{ жидк.}),$$
$$\Delta F^0_{H_2O_2} = -28{,}23 \text{ ккал } (H_2O_2 \text{ жидк.})$$

показывает, что при катализе гремучего газа возможны оба эти направления реакции:

$$H_2 + O_2 + (\text{катализатор } \Phi) \begin{array}{l} \overset{\text{II}}{\nearrow} H_2O_2 \\ \searrow \underset{\text{I}}{H_2O} \end{array} \downarrow \text{III}.$$

Малая устойчивость молекул H_2O_2 в присутствии катализатора обусловливает возможность и, по-видимому, неизбежность третьего процесса — разложения перекиси водорода до воды и кислорода, а отсюда — маскировку второго процесса.

Следует отметить, что, в то время как окисление водорода до перекиси подробно исследовалось в гомогенно-цепном, фотохимическом и электрическом вариантах, каталитическое превращение гремучего газа изучено почти исключительно по первому направлению, т. е. до воды. Можно указать лишь несколько отдельных работ, в которых констатировалось образование перекиси водорода при этом катализе, но без систематического изучения этого процесса. Сюда относятся работы Траубе [1], Гоффмана [2], Н. И. Кобозева и В. Л. Анохина [3], М. В. Полякова с сотрудниками [4] и особенно Танака [5]. Задавшись целью повысить выход перекиси, Танака прибавлял к суспензии палладия такое вещество, которое тормозит распад перекиси водорода, но слабо подавляет основную реакцию — катализ гремучего газа. Таким веществом, по Танака, является синильная кислота. Катализатором служила палладиевая чернь, помещенная в раствор 0,002 *N* цианистого калия в 0,1 *N* серной кислоты. Введением синильной кислоты удалось повысить выход перекиси по кислороду с 6 до 61%. Возможность селективного отравления поверхности катализатора по отношению к распаду H_2O_2 была использована в настоящей работе для прямого синтеза перекиси водорода на палладиевых катализаторах.

Задачей исследования было изучение оптимальных условий и механизма этого каталитического процесса. Работа состоит из двух частей: изучения синтеза перекиси водорода из элементов на палладии и изучения ее разложения на тех же катализаторах.

Экспериментальная часть

Методика опытов и приготовления катализаторов. Катализ гремучего газа проводили в кинетическом приборе типа Шпитальского. Катализатор и рабочий раствор (10 *мл*) помещали в реакционную колбу, укрепленную в зажиме встряхивающего аппарата со скоростью перемешивания 300—400 качаний

в минуту. Воздух из колбы и соединительных трубок откачивали масляным насосом, после чего впускали газовую смесь. По окончании опыта количество перекиси определяли титрованием перманганатом калия. В качестве катализаторов применяли палладиевую чернь и палладий, нанесенный на алюмогель, вольфрамовый ангидрид, силикагель и косточковый уголь. Палладиевую чернь готовили по способу Н. Д. Зелинского и М.Б. Туровой [6], алюмогель —по способу Вильштеттера (см. [7]). Силикагели (№ 1 и № 2) получали промыванием соляной кислотой продажного среднезернистого силикагеля до удаления следов железа. Поверхность силикагелей, определенная по теплоте смачивания водой, была равна 280—290 $м^2/г$. Вольфрамовый ангидрид и уголь брали готовыми.

Перед приготовлением катализаторов носители измельчали в агатовой ступке до состояния мягкой пудры. Степень измельчания носителей не оказывала существенного влияния на активность катализаторов. Катализаторы—палладий на угле и алюмогеле—готовили адсорбцией из раствора хлорида палладия. В случае силикагеля и вольфрамового ангидрида адсорбцию вели из раствора тетраамминаката палладия. Для всех носителей адсорбция происходила в течение 16—18 час. Восстанавливались катализаторы при температуре 270—280° в токе электролитического водорода. Степень заполнения катализаторов α рассчитывали как отношение площади атомов металла, адсорбированных носителем, к площади моноатомного слоя металла на том же носителе.

Активность катализаторов рассчитывали следующим образом: зная количество образовавшейся H_2O_2, можно найти объем водорода, пошедшего на ее образование ΔV_1. Из общего объема газа ΔV и ΔV_1 вычисляли объем водорода ΔV_2, пошедшего на образование воды:

$$\Delta v_2 = \frac{2}{3}(\Delta V - 2\Delta v_1).$$

Выход перекиси водорода рассчитывали в процентах от окисленного водорода:

$$\gamma = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_1 + \Delta v_2} \cdot 100.$$

За меру общей активности палладия при катализе в целом принимали величину $A = \Delta V/\Delta t$, где ΔV — объем газовой смеси, приведенный к нормальным условиям, а Δt — время его поглощения. Общая активность катализатора при образовании перекиси водорода $A_{H_2O_2} = 2\Delta v_1/\Delta t$. Соответствующие величины удельных активностей a, $a_{H_2O_2}$ получали при делении общих активностей на степень заполнения катализатора α.

Перекись водорода — первичный продукт катализа. Вопрос о том, каким образом идет катализ — через стадию образования перекиси водорода, или она является продуктом побочной реакции, обсуждался в ряде работ (Траубе [6], Вартенберг и Зиг [7],

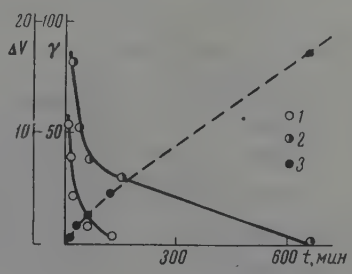


Рис. 1. Зависимость выхода H_2O_2 от времени реакции: *1* — выход H_2O_2 (γ) для катализатора Pd/Al_2O_3; *2* — выход H_2O_2 (γ) на палладиевой черни; *3* — поглощение газовой смеси палладиевой чернью (ΔV)

Пиз [8], П. М. Стадник [9]). Чтобы выяснить, как этот процесс идет на палладии, нужно было проследить за ходом реакции по времени. Катализатором служила палладиевая чернь в растворе смеси цианистого калия (0,001 *N*) в серной кислоте (0,1 *N*), а также палладий на алюмогеле (% Pd = =5,47). Газовая смесь состояла из 20% водорода и воздуха. Активность катализаторов измерялась при поглощении 2 $см^3$ смеси. Результаты опытов изображены на рис. 1.

Как видно из рисунка, в обоих случаях выход перекиси резко падает со временем опыта (особенно в случае Pd/Al_2O_3), хотя поглощение смеси

продолжается (ΔV растет), причем в случае палладиевой черни начальный выход составляет более 80%, т. е. образуется почти чистая перекись водорода. Дальнейшее понижение выхода перекиси может быть объяснено ее разложением в присутствии катализатора. Следовательно, первичным продуктом катализа гремучего газа является перекись водорода, вода же получается путем разложения этого первичного продукта. Поэтому необходимым условием для каталитического получения перекиси водорода является торможение ее распада.

Действие различных веществ на образование и сохранение перекиси водорода. Действие синильной кислоты, как специфического яда, помимо упомянутой работы Танака, было замечено рядом исследователей (Виланд [10], Н. А. Бах [11], Мэкстед [12]). В работе С. Левиной и Р. Розентретер [13], в которой исследовался катализ гремучего газа на платинированном угле в растворах различных электролитов (HCl, NaOH, NaCl, HBr, H_2SO_4), было найдено, что скорость катализа тем больше, чем меньше электролита адсорбируется углем. По величине адсорбции кислоты располагаются так: HBr, HCl, H_2SO_4. Действие электролитов на катализ авторы связывают с поведением водорода на катализаторе.

А. И. Шлыгин [14] изучал действие отравителей (As_2O_3, $HgCl_2$, KCN) на насыщенный водородом Pd-электрод и нашел, что они способствуют десорбции водорода с поверхности электрода за счет ослабления связи водорода с поверхностью. В работах Д. В. Сокольского с сотрудниками [15] отмечено влияние pH среды на прочность связи водорода с поверхностью катализатора.

В настоящей работе изучалось влияние на общую скорость каталитического превращения гремучего газа (A) и выход перекиси водорода (γ) ряда кислот, смесей цианистого калия с разными кислотами, аммиака и раствора двухвалентной ртути в серной кислоте. Активность катализаторов Pd/SiO_2 измерялась при поглощении 2 *см*^{3} газовой смеси из 20% водорода и воздуха. Результаты опытов даны в табл. 1. Отметим, что сама

Таблица 1

Название яда	Концентрация яда в растворе	Выход H_2O_2 γ, %	Общая скорость катализа	
			A	$A_{H_2O_2}$
Без яда	0	0	0,59	0
HCN	0,0003N	51,7	0,11	0,06
KCN	0,0006N	37,0	0,05	0,02
KCN + H_2SO_4	H_2SO_4 — 0,075N KCN — 0,0003N	62,0	0,15	0,10
KCN + HNO_3	HNO_3 — 0,025N KCN — 0,0003N	59,0	0,20	0,13
KCN + HCl	HCl — 0,025N KCN — 0,0003N	58,3	0,12	0,08
H_2SO_4	0,03N	38,8	0,60	0,27
HNO_3	0,03N	40,0	0,65	0,30
HCl	0,03N	55,2	0,80	0,50
HBr	0,0003N	46,9	0,44	0,24
HJ	0,0002N	22,0	0,07	0,02
$(COOH)_2$	0,005N	25,0	0,50	0,16
CH_3COOH	0,040N	27,6	0,52	0,18
HCOOH	0,100N	22,0	0,51	0,14
C_6H_5OH	0,050N	Не опред.	0,67	—
NH_4OH	0,003N	0	0,05	0
$HgCl_2$+H_2SO_4	$HgCl_2$ — 0,001N H_2SO_4 — 0,100N	0	0	0

синильная кислота при катализе ведет себя так же, как и смеси ее соли с разными кислотами. Поэтому мы пользовались растворами цианистого калия в серной кислоте, называя их синильной кислотой.

Данные табл. 1 показывают, что без введения ядов в раствор при катализе гремучего газа получается только вода. Сравнение выхода перекиси водорода в различных растворах показывает, что функцию торможения распада H_2O_2 в наилучшей степени выполняет типичный каталитический яд — синильная кислота, а также HCl в разведенных растворах. Остальные кислоты — HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH и другие также обладают тормозящим действием, которое свойственно, видимо, ионам H^+, но в меньшей степени, что может быть связано с меньшей адсорбируемостью этих кислот на палладии. Каталитические яды не кислого характера, аммиак, двухлористая ртуть не стабилизируют образующуюся перекись водорода, но сильно отравляют катализ в целом. Существенно, что синильная кислота тормозит и процесс синтеза, и процесс распада H_2O_2. Соляная же кислота (и все остальные кислоты), кроме HJ, тормозят только распад.

Для выяснения роли кислоты при катализе гремучего газа важно проследить за ее судьбой в ходе реакции. Если предположить, что происходит сопряженное окисление кислоты (например, HCN или HCl) — первичная реакция,— которое дает начало второй реакции — образованию перекиси водорода, то можно допустить, что индуктором способна быть как кислота, так и сам палладий, активные центры которого могут необратимо инициировать реакцию (например, давая H-атомы), сами связываясь в виде прочного гидрида. Тогда количества кислоты, по мере образования H_2O_2, будут убывать, а между количеством образовавшейся перекиси, с одной стороны, и количеством взятого палладия и кислотой, с другой стороны, должны существовать соотношения, близкие к стехиометрии.

Таблица 2

$\frac{H_2O_2\ молей}{Pd\ г\text{-}атом}$	$\frac{H_2O_2\ молей}{HCN\ молей}\cdot 10^2$	$\frac{H_2O_2\ молей}{Pd\ г\text{-}атом}$	$\frac{H_2O_2\ молей}{HCl\ молей}\cdot 10^2$
2,73	24,6	20,3	0,076
2,90	6,54	41,1	0,031
3,41	2,00	46,9	0,018
5,30	0,76	58,7	0,007
5,30	0,19	68,3	0,005
5,81	0,10	66,1	0,003
4,78	0,02	61,3	0,001

Изучалась адсорбция синильной кислоты на 10 *мг* палладиевой черни без перекиси водорода при 25°. При тех же условиях вводилась перекись водорода в количествах $1{,}1—1{,}4\cdot 10^{-4}$ *моль*. Эти данные сравнивались с количеством синильной кислоты, определенной после опытов по катализу гремучего газа. Результаты трех серий опытов изображены на рис. 2. Эти данные показывают, что дефицит HCN во всех случаях совпадает и, следовательно, объясняется только адсорбцией ее на палладии. Взаимодействия же HCN с перекисью водорода не наблюдается.

Величины отношения H_2O_2/Pd и H_2O_2/кислота, рассчитанные по данным о влиянии концентраций кислот на общую скорость каталитического превращения и выход перекиси водорода (рис. 3, 4), приведены в табл. 2. Эти соотношения указывают на отсутствие стехиометрии между количествами перекиси водорода, кислоты и палладия. Следовательно, как палладий, так и кислоты не принимают необратимого участия в реакции, обратимо влияя на образование (HCN) и распад (HCN, HCl) образующейся перекиси водорода.

Влияние условий опыта на образование H_2O_2. Изложенные данные показывают, что на палладии при катализе гремучего газа первичным продуктом является перекись водорода. Необходимым условием для ее сохранения является создание кислых растворов. Условия проведения опыта также могут благоприятствовать максимальному получению перекиси водорода. Условия эти следующие: а) концен-

трация кислоты, б) состав газа, в) температура, г) природа носителя, на котором адсорбирован металл, д) количество носителя, е) концентрация металла на носителе, ж) природа самого металла.

а) Концентрация кислоты. Изучено влияние концентрации HCN и HCl для катализаторов Pd на силикагеле (0,56% Pd для HCN

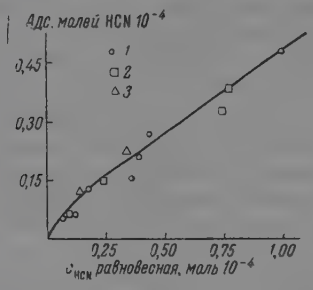


Рис. 2

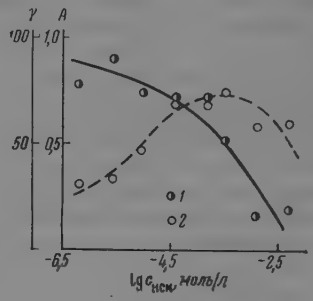


Рис. 3

Рис. 2. Адсорбция HCN на палладии: *1* — адсорбция в отсутствие H_2O_2; *2* — адсорбция в присутствии H_2O_2; *3* — адсорбция в опытах по катализу гремучего газа

Рис. 3. Зависимость общей скорости каталитического превращения гремучего газа и выхода H_2O_2 от концентрации HCN: *1* — общая скорость каталитического превращения (*A*); *2* — выход H_2O_2 (γ)

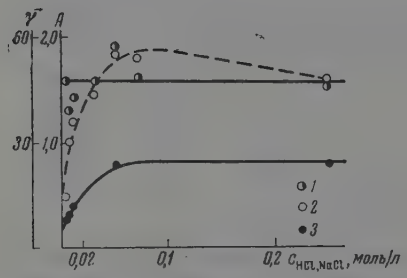


Рис. 4

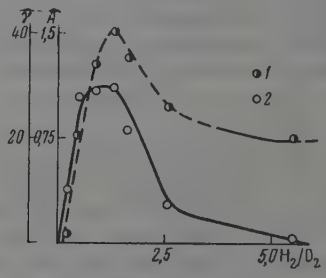


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость общей скорости каталитического превращения гремучего газа и выхода H_2O_2 от концентрации HCl и NaCl: *1* — общая скорость каталитического превращения (*A*) в растворе HCl; *2* — выход H_2O_2 (γ) в растворе HCl; *3* — выход H_2O_2 (γ) в растворе NaCl

Рис. 5. Зависимость общей скорости каталитического превращения гремучего газа и выхода H_2O_2 от соотношения $H_2 : O_2$ в газовой смеси: *1* — общая скорость каталитического превращения (*A*); *2* — выход H_2O_2 (γ)

и 1,00% Pd для HCl) при поглощении 2 *см*³ смеси из 20% H_2 + воздух для HCN и 20 *см*³ смеси $H_2 + O_2$ в соотношении 1 : 1 для HCl при 25° на общую скорость реакции (*A*) и выход перекиси водорода (γ). На рис. 3 приведены данные для HCN, на рис. 4 — для HCl. На этом же рисунке для сравнения действия кислоты и соли приводятся результаты опытов в растворе NaCl.

Приведенные данные показывают, что максимальное стабилизирующее действие HCN и HCl на распад H_2O_2 проявляется при малых концентра-

циях (HCN — 10^{-4} N, HCl—0,05 N) и проходит через оптимум. Максимальный выход в случае HCN достигает 75%, в случае HCl — 56%. Общая скорость каталитического превращения падает с ростом концентрации HCN, но практически не изменяется в случае HCl. Изучение действия NaCl показывает, что выход H_2O_2 растет и в этом случае, но его максимальное значение в растворе соли в два раза меньше, чем в растворе кислоты.

б) Состав газа. Еще начиная с работы Эрнста [16] известно, что скорость каталитического превращения гремучего газа до воды оказывается наибольшей, если водород и кислород взяты в стехиометрическом соотношении 2 : 1. В остальных случаях реакция идет так, как будто газ, находящийся в избытке, является лишь разбавителем.

Таблица 3

Катализатор	Состав газовой смеси	Выход H_2O_2 γ, %	A	$A_{H_2O_2}$
Pd/WO_3 (0,25% Pd)	$H_2 : O_2 = 1,4$ Ar—4,6%	22,8	1,55	0,44
То же	$H_2 : O_2 = 0,8$ Ar — 46,9%	10,0	0,39	0,05
Pd/SiO_2 (0,89% Pd)	$H_2 : O_2 = 1,4$ Ar — 1,9%	36,5	2,33	1,00
То же	$H_2 : O_2 = 0,8$ Ar — 49,0%	25,2	0,62	0,19

Влияние соотношения $H_2 : O_2$ на общую скорость реакции (A) и выход H_2O_2 (γ) в растворе HCl (0,007 N) при поглощении 20 *см*³ смеси показано на рис. 5. Катализатор — Pd на силикагеле (1,0% Pd). Как видно, и скорость реакции и выход перекиси водорода проходят через максимум при соотношении $H_2 : O_2$ от 0,8 до 1,2. Это, примерно, соответствует стехиометрии по уравнению $H_2 + O_2 = H_2O_2$ и подтверждает первичность образования перекиси водорода на палладии.

Таблица 4

Степень заполнения катализатора, α	Температура опытов, °C	Выход H_2O_2 γ, %	A	$A_{H_2O_2}$
0,0042	31	34,0	3,23	1,35
0,0098	35	33,0	3,83	1,52
0,0042	25	40,2	2,09	0,98
0,0098	25	41,6	3,57	1,73
0,0042	14	50,5	1,33	0,77
0,0098	14	51,7	2,30	1,33
0,0042	3,6	59,7	0,57	0,38
0,0098	3,6	59,6	1,24	0,82

При разбавлении смеси $H_2 + O_2$ аргоном для катализаторов Pd на силикагеле и Pd на WO_3 в растворе HCl (0,001 N) общая скорость реакции (A) и выход H_2O_2 (γ) уменьшаются в 2—4 раза (табл. 3), что не может быть объяснено изменением отношения $H_2 : O_2$ от 0,8 до 1,4. Понижение выхода перекиси водорода в смесях, содержащих большое количество инертного газа, очевидно, связано с замедлением общей скорости каталитического превращения и разложением образующейся перекиси водорода за время реакции.

в) Температура опыта. Опыты проводились при температурах 35, 25, 14 и 3,6° с катализатором Pd на силикагеле (α = 0,0042 и 0,0098) со смесью $H_2 : O_2$ (1 : 1) в растворе HCl (0,0145 N). Активность измерялась при поглощении 20 *см*³ смеси (табл. 4).

Понижение температуры снижает общую скорость реакции, но повышает выход перекиси водорода. Была рассчитана кажущаяся энергия активации каталитического превращения гремучего газа. Вместо величины lg k брали lg A для двух катализаторов. Получены следующие близкие значения для E:

$$\alpha = 0{,}0042, \quad E = 8\,800 \text{ кал}$$
$$\alpha = 0{,}0098, \quad E = 7\,700 \text{ кал}$$

Среднее 8 300 *кал*

г) Природа носителя. Кислотно-щелочная природа носителя может играть большую роль в сохранении образующейся H_2O_2 от разложения на том же носителе. В литературе имеются указания о влиянии природы контакта на разложение H_2O_2 [17].

Нами была сравнена активность палладия на различных носителях (кислых — SiO_2, WO_3, амфотерном Al_2O_3, а также на угле). Сравнивались катализаторы с близким содержанием палладия. Опыты велись в растворе HCl (0,0075 *N*) при соотношении $H_2 : O_2 = 1 : 1$. Активность катализаторов сравнивалась при поглощении 20^3 *см* смеси. Результаты приведены в табл. 5

Таблица 5

% палладия	Носитель	Выход H_2O_2 γ, %	A	$A_{H_2O_2}$
0,07	Алюмогель	0	1,06	0
0,28		3,8	1,71	0,08
0,72		6,1	1,58	0,15
1,11		9,2	1,88	0,22
	Вольфрамовый ангидрид			
0,08		4,2	0,75	0,04
0,25		23,8	1,56	0,46
0,42		20,8	1,36	0,35
0,60		20,7	1,39	0,36
1,56		28,9	1,04	0,37
0,73	Уголь № 1	16,4	1,84	0,38
1,83		20,6	1,41	0,36
	Силикагель № 1	28,1	3,11	1,07
0,05				
0,27		37,2	3,49	1,54
0,66		34,7	3,42	1,42
1,03		30,7	3,11	1,15

По общей скорости каталитического превращения гремучего газа катализаторы на алюмогеле, вольфрамовом ангидриде, угле мало отличаются друг от друга, хотя и менее активны, чем на силикагеле. Следовательно, на первой стадии реакции природа носителя, видимо, резко не сказывается и ее влияние в основном проявляется на разложении образующейся перекиси водорода: действительно, наименьшие выходы дают щелочные катализаторы Pd/Al_2O_3, наибольшие — кислые Pd/SiO_2; среднее между ними — Pd/WO_3 и Pd/уголь, что также связано с действием H^+-ионов.

Влияние концентрации металла на носителе и природы самого металла связаны со структурой активного центра и механизмом процесса, и это явится предметом следующей статьи.

Выводы

1. Исследован катализ гремучего газа по двумя термодинамически возможным направлениям — до воды и перекиси водорода.

2. Показано, что на палладии первоначальным продуктом реакции является перекись водорода, выход которой, при малом времени контакта и при отравлении катализатора для распада H_2O_2, может быть доведен до 80%. Вода же образуется как вторичный продукт — путем каталитического разложения H_2O_2.

3. Сохранение образующейся перекиси возможно введением в раствор веществ, тормозящих ее распад. Наибольшее торможение дает типичный каталитический яд — синильная кислота, а также HCl в разбавленных

растворах. Первая отравляет как процесс синтеза H_2O_2 (за счет блокировки активных центров), так и процесс распада H_2O_2, вторая — только ее распад.

4. Показано, что роль кислоты при синтезе H_2O_2 из гремучего газа заключается в торможении распада H_2O_2. Сама кислота не вступает в какие-либо необратимые реакции, и ее дефицит во время реакции связан лишь с адсорбцией на катализаторе.

5. Исследовано влияние следующих факторов на каталитический синтез перекиси водорода: состава газа, концентрации кислоты, температуры, природы носителя.

Найдено, что а) стабилизирующее действие HCN и HCl особенно сильно проявляется при малых концентрациях и проходит через оптимум; б) синтез H_2O_2 идет оптимально при стехиометрическом составе смеси $H_2 : O_2 = 1$; в) выход H_2O_2 растет с понижением температуры; г) в соответствии со стабилизирующим действием H^+-ионов, носители кислого характера — SiO_2, WO_3 — дают значительно больший выход H_2O_2, чем амфотерный Al_2O_3.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
14.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Traube, Ber., 15, 222, 659, 1882.
2. K. A. Hoffman, Ber., 55, 1265, 1922.
3. Н. И. Кобозев, В. Л. Анохин, Z. phys. Chem. Abt. B, 13, № 1/2, 1931.
4. М. В. Поляков, Ж. физ. химии, 7, 453, 1933; М. В. Поляков, Ж. физ. химии, 8, 954, 1934; М. В. Поляков и Д. Г. Элькенбард, Ж. физ. химии, 6, 1241, 1249, 1932; М. В. Поляков и И. Малкин, Acta phys.-chim. URSS, 2, 211, 1935.
5. K. Tanaka, Biochem. Z., 157, 425, 1925.
6. M. Traube, Ber., 18, 1884, 1885.
7. Wartenberg und Sieg, Ber., 53, 2192, 1920.
8. R. Pease, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3188, 1931.
9. П. М. Стадник, Докл. АН СССР, 87, 1952; Ж. физ. химии, 28, 1954.
10. H. Wieland, Oppenheimers Handbuch d. Biochemie, 2. Aufl., стр. 252, 1923.
11. Н. А. Бах, Труды Баха, ч. 1, разд. 2, гл. 1, 1937.
12. E. B. Maxted, J. Chem. Soc., 73, 1927, 1925; E. B. Maxted, L. K. Moon, E. Overgage, Disc. Faraday Soc., 8, 135, 1950.
13. С. Левина, Р. Розентретер, Ж. физ. химии, 13, 1939.
14. А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахск. ун-та, 13, 1951.
15. Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова, Докл. АН СССР, 493, 1954; Д. В. Сокольский, К. К. Джардамалиева, Докл. АН СССР, 113, 1957.
16. C. Ernst, Z. phys. Chem., 37, 448, 1901.
17. Е. А. Фокина, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1952.

PALLADIUM CATALYZED SYNTHESIS OF HYDROGEN PEROXIDE FROM THE ELEMENTS.

I. CONDITIONS FOR THE FORMATION OF HYDROGEN PEROXIDE

T. A. Pospelova, N. I. Kobozev and *E. N. Eremin* (*Moscow*

Summary

The catalysis of oxyhydrogen gas along the two thermodynamically possible routes, namely to water and to hydrogen peroxide, has been investigated. It has been shown that on palladium catalysts (Pd-black, Pd/SiO_2, Pd/Al_2O_3, Pd/WO_3, Pd-C) the primary product is hydrogen peroxide, water forming as a secondary product by the decomposition of H_2O_2 on the same catalysts. Preservation of the H_2O_2 formed is accomplished best of all of the substances investigated, by the typical catalyst poison HCN and by HCl in dilute solutions, the acids themselves not entering into any irreversible reactions. The experimental conditions (acid concentration, composition of the gaseous mixture, temperature, nature of the carrier on which the metal has been adsorbed) affect the overall reaction rate and hydrogen peroxide yield.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕТРИЛА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ m/V

Ф. И. Дубовицкий, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и А. Г. Мержанов

Кинетика термического разложения тетрила (2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина) изучалась рядом исследователей с различных точек зрения [1—4]. Было показано, что ускорение процесса распада расплавленного вещества в основном связано с накоплением конденсированных продуктов разложения, в частности, пикриновой кислоты.

А. Лукин и С. З. Рогинский [5] изучали процесс перехода медленного разложения тетрила при нагревании к взрывному при температуре выше 150° (реакция проводилась в замкнутом сосуде). Было обнаружено существование критического отношения веса вещества к объему реакционного сосуда m/V, при котором медленное разложение переходит во взрыв, и значительное влияние различных примесей (двуокись азота и т. д.) на скорость реакции. По мнению авторов, важную роль при разложении тетрила

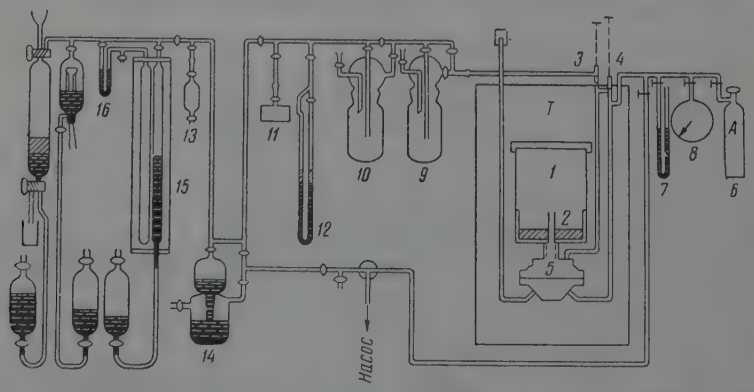


Рис. 1. Общая схема установки

должны играть активные летучие продукты, накапливающиеся над веществом в процессе распада исходного взрывчатого вещества. Однако влияние газообразных продуктов не было исследовано количественно, а проведение опытов в неизотермических условиях затрудняло кинетический анализ. Зависимость скорости реакции от m/V была замечена и при разложении некоторых других взрывчатых веществ. Ни в одном из известных случаев не было проведено количественного исследования зависимости скорости реакции и кинетических закономерностей разложения от отношения m/V.

В связи с этим представлялось интересным подробно изучить кинетические закономерности изотермического разложения расплавленного тетрила в зависимости от m/V в возможно более широком диапазоне.

Экспериментальная часть

Методика. С целью выяснения роли m/V в кинетике разложения взрывчатых веществ в широком интервале изменения массы реагирующего вещества и соблюдения безопасных условий проведения опытов, нами была изготовлена установка с реакционным сосудом из нержавеющей стали. Установка позволяет вести процесс разложения под давлением газообразных продуктов разложения до 20—25 *атм* (кинетика реакции измерялась по скорости нарастания давления в реакционном объеме). Общая схема установки показана на рис. 1.

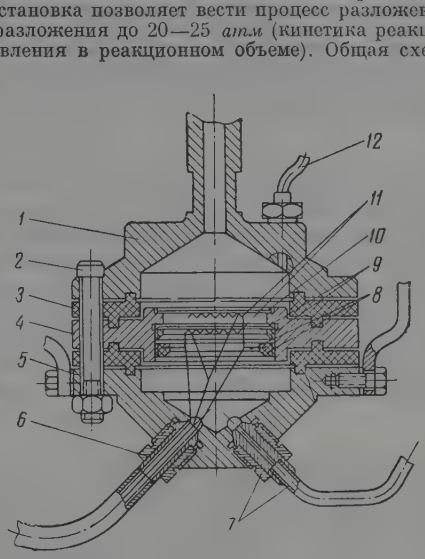


Рис. 2. Мембрана с тензодатчиками: *1*—верхний фланец; *2* — болт; *3* — прокладка из фторпласта; *4*—обойма мембраны; *5* — нижний фланец; *6* — трубка с выводами проводов от тензодатчиков; *7* — соединительная трубка; *8* — кольцо-клеммник; *9* — кольцо с пластиной; *10* — мембрана; *11* — тензодатчики; *12* — трубка к вентилю

После предварительной подготовки (подогрев, загрузка вещества, уплотнение крышки) реакционный сосуд погружается в термостат с теплоносителем, нагретым до определенной температуры. Погружение осуществляется поднятием термостата. Конденсация продуктов реакции в холодных частях установки в наших условиях исключена.

Нарастание давления в реакционном объеме измерялось по прогибу тонкой мембраны из нержавеющей стали с наклеенным на нее тензометром *5*, изменение сопротивления которого фиксировалось по отклонению зайчика гальванометра ГПЗ-2, включенного в диагональ моста. В основу измерения положен компенсационный принцип. Возвращение мембраны в нулевое положение осуществлялось впуском газообразного азота в компенсатор из баллона *6* до соответствующего в данный момент давления в реакционном объеме. Прирост давления через определенные промежутки времени реакции отмечался присоединенными к компенсатору манометрами *7* и *8*. Мембрана с тензометром изготовлялась следующим образом. Тонкая пластинка толщиной около 0,1 *мм* припаивалась оловом к обойме в нагретом состоянии. При остывании вследствие увеличения натяжения мембраны устранялись прогибы мембраны, что улучшало ее упругие свойства. Тензодатчик из константана (толщина проволоки 30 μ, сопротивление 200 Ω) наклеивался на мембрану бакелитовым лаком. Мембрана зажималась в металлических прокладках и ставилась в печь для постепенного прогревания до 150° и выдерживалась при этой температуре в течение 2—3 час. [6]. В этой же обойме укреплялся тензодатчик, который служил другим плечом мостовой схемы, компенсирующим температурные изменения. Обойма (*4*, рис. 2) зажималась в уплотняющих прокладках из фторопласта *3* между фланцами *1*, *5*. Провода от тензодатчиков выводились через трубку *6* и присоединялись к наружным плечам моста.

Чувствительность системы, зависящая от упругих свойств мембраны, чувствительности тензометра, моста и гальванометра, позволяла измерять минимальное изменение давления в реакционном сосуде около 0,1 *мм* рт. ст. Отсчет по ртутному манометру производился с точностью $\pm 0{,}2$ *мм* рт. ст.

Газообразные продукты анализировались на NO_2, NO, N_2O, CO и CO_2. Проба на анализ отбиралась в одну из ловушек *9*, *10* и кювету *11* через металлическую трубку, соединенную шлифом со стеклянной частью установки. Для определения NO_2 кювета помещалась в фотоколориметр Пульфриха с двумя фильтрами, максимум пропускания которых лежал при 4130 и 4900 Å. Затем впускался воздух, и через 15 мин. после превращения NO в NO_2 снова определялось количество NO_2. По разности измерений находилось количество NO в пробе.

Колориметр градуировался двуокисью азота, полученной из нитрата свинца марки «ч. д. а.», высушенной пятиокисью фосфора и для освобождения от примесей несколько

раз перемороженной с прибавлением кислорода. Градуировочные кривые, построенные в координатах: давление NO_2 — величина экстинкции, представляют собой прямые линии до давления NO_2, равного 15 *мм* рт. ст., что указывает на выполнимость закона Беера. Давление двуокиси азота, находящейся в равновесии с бесцветным димером N_2O_4, определялось из констант, рассчитанных по уравнению Боденштейна [7].

К газу, находящемуся в ловушке, прибавлялось некоторое количество электролитического кислорода из пипетки *13* для перевода NO в NO_2. Ловушка замораживалась, и несконденсировавшиеся газы переводились при помощи перепускного устройства *14* в бюретку *15*, помещенную в водяную рубашку. Давление газа в бюретке приводилось к атмосферному по уравнительному манометру *16*. В этой части газоанализатора определялись O_2, N_2O, CO, CO_2 и N_2 [8].]

Результаты эксперимента. Опыты проводились при 140, 150 и 160°. На рис. 3, 4 приведены кинетические кривые газовыделения в координатах: глубина превращения η — время при различных m/V (m — вес вещества, V — объем реакционного сосуда). Навески были 0,5—3,5 *г* и объемы 101,4—633,2 *см*³. Мы получали максимальное m/V примерно в 44 раза больше минимального. Наибольшее конечное давление продуктов достигало ~6000 *мм* рт. ст. Для небольших конечных давлений (до 1000 *мм* рт. ст.) на 1 моль тетрила в среднем приходилось 2,3 моля газообразных продуктов, а для самых высоких — около 1,9 моля.

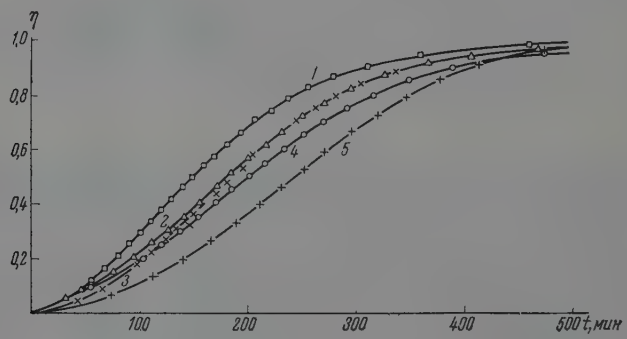


Рис. 3. Кинетические кривые при 150°: *1* — m/V = 35,35; *2* — m/V = =4,94; *3* — m/V = 5,55; *4* — m/V = 0,80; *5* — m/V = 0 (с откачкой)

Кривые *2* и *3* на рис. 3 и кривые *3* и *4* на рис. 4 получены для навесок 0,5 и 3,5 *г* при разных объемах; отношение m/V соответственно было 4,94 и 5,55 *мг/см*³. Приведенные кривые в данных пределах m при m/V = const указывают на то, что кинетика реакции практически не зависит от массы вещества. Кривая *5* на рис. 3 получена весовым способом в условиях непрерывной откачки продуктов разложения, т. е. при $m/V = 0$.

Приведенные рисунки показывают, что с увеличением m/V, т. е. при больших давлениях летучих продуктов, для всех температур увеличивается скорость разложения. Анализ газов проводился при 150° для m/V = = 35,35 и 9,93 *мг/см*³.

Из табл. 1 видно, что процентное содержание NO_2, NO и конденсирующихся продуктов убывает по мере разложения; доля CO_2 незначительно возрастает к концу реакции; возрастает и доля азота; содержание CO практически остается без изменения.

На рис. 5 показан ход кривой изменения числа молей NO_2 и NO на 1 моль тетрила в зависимости от глубины превращения при разных m/V. Кривые проходят через максимум, который для NO_2 наступает около 18% превращения, а для NO — несколько позже. Для малых значений m/V

количество NO_2 и NO, рассчитанное на 1 моль тетрила, больше, чем при больших m/V. Особенно эта разница значительна для NO. Ранее было показано [9], что автокаталитическое разложение взрывчатых веществ в жидкой фазе описывается уравнением, в котором учитывается уменьше-

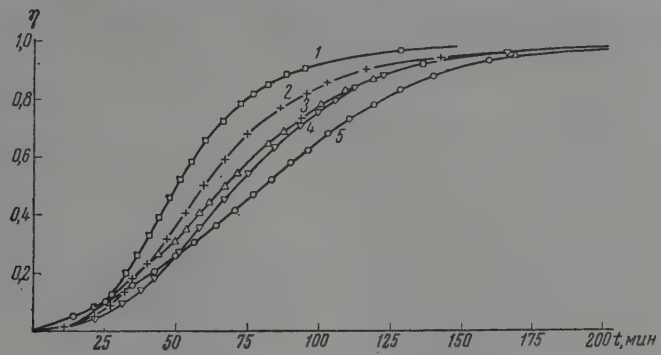


Рис. 4. Кинетические кривые при 160°: *1* — m/V = 35,35; *2* — m/V = =23,60; *3* — m/V = 4,94; *4* — m/V = 5,55; *5* — m/V = 0,80

ние объема вещества в процесе разложения. Для тетрила глубина фазового превращения составляет небольшую величину — только 26% вещества превращается в газообразные продукты; следовательно, отклонения от классического случая здесь сравнительно невелики и проявляются лишь в конце реакции. Поэтому для расчетов кинетических кривых мы пользовались уравнением автокатализа первого порядка:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1(1-\eta) + k_2'\eta(1-\eta),$$

где η — глубина превращения; t — время; k_1 и k_2' — константы мономолекулярной и автокаталитической реакции.

Таблица 1

Состав газа на различных стадиях разложения при 150° для m/V = 35,35 и 9,93 *мг/см*³

m/V, *мг/см*³	Время, мин.	Общ. число мол. газа 1 мол. тетрила	Конд. прод., %	NO_2, %	NO, %	CO_2, %	CO, %	N_2, %
35,35	17	0,014	15,2	8,97	6,76			
	32	0,068	12,9	5,66	7,40	18,2	12,1	43,7
	63	0,265	11,3	2,01	5,86	22,7	9,5	48,6
	82	0,426	8,6	1,26	5,82	23,7	9,7	50,9
	105	0,582	7,2	0,81	4,92	22,6	9,9	54,6
	152	0,985	6,6	0,19	2,68	25,1	10,5	55,9
	268	1,649	3,7	0,03	1,12	25,6	11,5	58,0
9,93	23	0,055	18,4	5,49	6,22			
	42	0,117	14,3	5,84	7,86	20,0	12,3	39,7
	60	0,187	13,9	4,29	7,42	22,9	10,1	41,4
	82	0,362	13,7	2,32	7,00	22,6	9,3	45,1
	127	0,681	11,7	1,11	6,98	24,1	10,2	45,9
	148	0,858	11,3	0,66	6,57	23,8	10,0	47,7
	163	1,027	10,5	0,38	5,96	23,4	10,0	49,7
	224	1,389	8,8	0,16	4,04	24,8	9,8	52,4
	308	1,806	5,8	0,05	2,72	25,4	10,2	55,8

Если в реакции участвует летучий катализатор, то в уравнении должен появиться новый член, учитывающий этот вид катализа:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1(1-\eta) + k_2'\eta(1-\eta) + k_3\eta(1-\eta),$$

где k_3 — константа, зависящая от m/V вследствие закона Генри; или

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1(1-\eta) + k_2\eta(1-\eta),$$

где $k_2 = k_2' + k_3$.

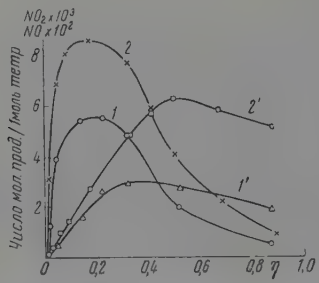


Рис. 5. Зависимость количеств: *1, 2* — NO_2 и *1', 2'* — NO от глубины превращения: *1, 1'* — $m/V = 35{,}35$; *2, 2'* — $m/V = 9{,}93$

Если летучий катализатор образуется на протяжении всего разложения, то k_2, естественно, должно возрастать при увеличении m/V, т. е. автокатализ при этом должен быть больше при больших давлениях газообразных продуктов.

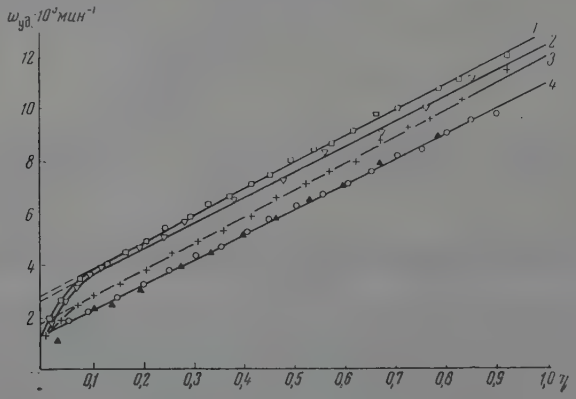


Рис. 6. Зависимость удельной скорости реакции от глубины превращения при 150°: *1* — $m/V = 35{,}35$; *2* — $m/V = 26{,}80$; *3* — $m/V = 4{,}94$; *4* — $m/V = 0{,}80$

Экспериментальные данные наших наблюдений мы сочли удобным представлять в виде зависимости удельной скорости:

$$w_{уд} = \frac{1}{1-\eta}\,\frac{d\eta}{dt}$$

от глубины превращения, дающей прямую линию в случае классического автокатализа I порядка:

$$w_{уд} = k_1 + k_2\eta.$$

Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, определяет величину первой константы k_1, а наклон — величину второй k_2. Скорости реакции $d\eta/dt$ находились графическим дифференцированием кинетических кривых. Конечное давление продуктов определялось из скоростной кривой экстраполяцией к нулевой скорости.

На рис. 6 представлена зависимость удельной скорости от глубины превращения для различных m/V при 150°. За исключением начальных участков (примерно до 10%) для m/V = 4,94; 26,80 и 35,35 *мг/см*³ точки удельной скорости удовлетворительно укладываются на прямую. Значения констант, определенные по этим прямым, приведены в табл. 2, из которой видно, что величина k_1 возрастает с увеличением m/V — это соответствует на рис. 6 увеличению ординаты, отсекаемой прямой удельной скорости; изменения величины k_2 не выходят за пределы ошибок эксперимента (за исключением несколько завышенной величины k_2 для m/V = 35,35 *мг/см*³ при 160°), что соответствует почти одинаковым наклонам прямых.

Таблица 2

Значения констант при различных m/V

t, °C	m/V, *мг/см*³	0,80	4,94	5,55	35,35
140	$k_1 \cdot 10^3$	0,50	0,65	0,70	0,82
	$k_2 \cdot 10^3$	4,1	3,6	3,4	3,0
150	$k_1 \cdot 10^3$	1,3	1,8	2,0	2,8
	$k_2 \cdot 10^3$	9,7	10,0	10,2	10,5
160	$k_1 \cdot 10^3$	3,6	5,0	5,7	9,2
	$k_2 \cdot 10^3$	27	31	30	48

На рис. 7 показана зависимость k_1 от m/V. Начальная точка относится к опыту с непрерывной откачкой летучих продуктов. При изменении m/V от 0 до 35,35 *мг/см*³ величина k_1 возрастает в 2,85 раза.

Зависимость k_1 от m/V указывает на то, что значения k_1, найденные в условиях присутствия летучих продуктов разложения, представляют собой эффективные величины и не являются истинными константами мономолекулярного распада вещества, так как последние не зависят от продуктов, накапливающихся при разложении.

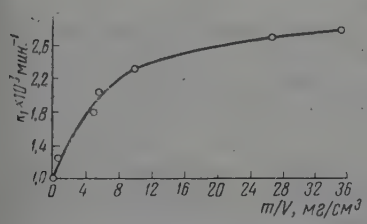


Рис. 7. Зависимость величины k_1 от m/V при 150°

Для выяснения природы зависимости k_1 от m/V был проведен опыт с откачкой газообразных продуктов из зоны реакции после 16% разложения (m/V = 35,35 *мг/см*³). После удаления газообразных продуктов удельная скорость упала до величины, равной значению удельной скорости при m/V = =0,80 *мг/см*³ (рис. 8), а затем стала нарастать идентично начальному участку и вышла на прежнюю прямую. Анализ газа, проведенный через 25 мин. после откачки, обнаружил значительный прирост NO_2; в контрольных опытах (при отсутствии откачки) количество NO_2 к этому моменту времени уже уменьшается.

Отклонения нарастания удельной скорости от прямой в начале реакции нельзя объяснить наличием значительного времени прогрева. Как показали наши наблюдения, время прогрева сосуда и вещества не превышает 10 мин., вместе с тем отклонения от прямолинейного закона наблюдаются до 50 мин.

Обсуждение результатов

Наблюдающиеся кинетические закономерности и их зависимость от m/V удается объяснить только при предположении, что начальное ускорение реакции связано с протеканием макроскопической стадии реакции,

приводящей к образованию летучего продукта-катализатора. После некоторого периода протекания реакции процесс образования летучего продукта-катализатора ингибируется в результате основного процесса распада тетрила. Дальнейшее увеличение скорости не зависит от объема реакционного сосуда, что указывает на автокатализ конечными конденсированными продуктами (пикриновая кислота по Хиншельвуду). Наличие начальной макроскопической стадии распада подтверждается анализом газообразных продуктов реакции (NO_2 и NO).

Данные анализа (рис. 5) показывают, что количество NO_2 в газовой фазе достигает максимума примерно к 18%, что соответствует выходу удель-

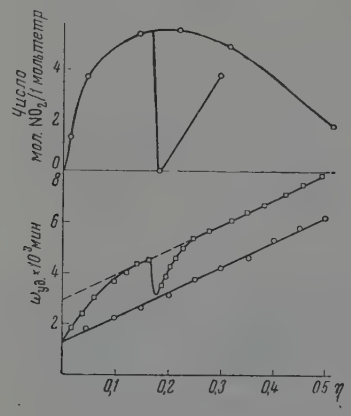


Рис. 8

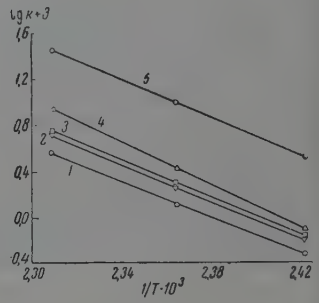


Рис. 9

Рис. 8. Влияние откачки на удельную скорость (нижний рисунок) и содержание NO_2 в газе при 150°

Рис. 9. Температурная зависимость констант скорости. Для k_1: *1* — $m/V = 0{,}80$; *2* — $m/V = 4{,}94$; *3* — $m/V = 5{,}55$; *4* — $m/V = 35{,}35$. Для k_2: *5* — для всех m/V

ной скорости на прямую. При малых m/V и в опыте с постоянной откачкой газообразных продуктов не наблюдается начального увеличения скорости благодаря удалению летучих катализаторов.

По константам были рассчитаны эффективные величины энергии активации и предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса (рис. 9, табл. 3). Данные по k_1, в силу изложенных выше соображений, представляют собой эффективные величины. Однако для $m/V = 0{,}80$ *мг/см*³, где давление продуктов очень мало, приведенные значения ($E = 35{,}2$ *ккал/моль*

Таблица 3

Значения энергии активации и предэкспоненты для первой константы

Темпер. интервал, °C	Навеска, *мг*	m/V, *мг/см*³	E, *ккал/моль*	lg k_0	Ссылка
211—260	20—30		38,4	15,4	[3]
132—164	50—250		34,9	12,9	[4]
140—160	500	0,80	35,2	13,5	Данная работа
	500	4,94	36,4	14,3	
	3500	5,55	37,4	14,8	
	3500	35,35	42,2	17,5	

и $k_0 = 10^{13,5}$ сек.$^{-1}$) можно считать истинными характеристиками мономолекулярного распада. Эти величины близки к данным Кука ($E = 34,9$ *ккал/моль*, $k_0 = 10^{12,9}$ сек.$^{-1}$). С увеличением m/V энергия активации и предэкспонента возрастают (табл. 3), что, очевидно, отражает увеличение каталитического действия летучих продуктов при повышении температуры.

Для константы k_2 для всех m/V было вычислено одно значение энергии активации, равное 37 *ккал/моль*.

Выводы

1. Изотермический распад тетрила в основном подчиняется закономерностям, свойственным реакциям разложения взрывчатых веществ, протекающим при автокатализе конечными конденсированными продуктами.

2. При изучении кинетических закономерностей была обнаружена начальная макроскопическая стадия протекания реакции разложения, оказывающая существенное влияние на скорость дальнейшего процесса распада тетрила.

3. Разложение происходит параллельными путями, один из которых осуществляется только вначале с последующим ингибированием продуктами распада. Вместе с тем в это время накапливаются летучие продукты-катализаторы, которые значительно ускоряют разложение.

4. Предложенное объяснение характера кинетических закономерностей, наблюдающихся при термическом разложении тетрила, близко примыкает к представлениям Н. М. Эмануэля [10] об особой роли начальной инициирующей стадии.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
21.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Farmer, J. Chem. Soc., **117**, 1608, 1920.
2. C. M. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **119**, 721, 1921.
3. J. B. Robertson. Trans. Faraday Soc., **44**, 677, 1948.
4. M. A. Cook, M. J. Abegg, Industr. a. Engng Chem., **48**, 1090, 1956.
5. А. Лукин, С. З. Рогинский, Acta phys.-chem. URSS, **2**, 8, 1935.
6. «Проволочные тензодатчики для динамометров», под ред. Мусинянца, Тр. ЦАГИ, 1954.
7. M. Bodenstein, Z. phys. Chem., **100**, 68, 1922.
8. C. L. Johnson, Analyt. Chem., **24**, 1572, 1952.
9. Ф. И. Дубовицкий, А. Г. Мержанов, Г. Б. Манелис, Докл. АН СССР, **121**, 668, 1958.
10. Н. М. Эмануэль, Макроскопические стадии, особая роль начального периода и механизм действия ингибиторов и положительных катализаторов в цепных реакциях; Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Москва, 1955, стр. 117.

THERMAL DECOMPOSITION OF TETRYL AT VARYING M/V VALUES

F. I. Dubovitskii, V. A. Strunin, G. B. Manelis and *A. G. Merzhanov*

(Moscow)

Summary

The isothermal decomposition of tetryl in general obeys the laws of decomposition of explosives autocatalyzed by the condensed end products. In a study of the kinetic relations an initial macroscopic stage of the reaction was revealed, significantly affecting the rate of the subsequent tetryl decomposition. It has been stressed that the decomposition does not occur in simple consecutive stages but rather along parallel pathways of which one takes place only at the beginning of the reaction and is inhibited by the decomposition products. At the same time volatile catalytically-active products accumulate that considerably accelerate the decomposition. Interpretation of the kinetic relations in the decomposition of tetryl is closely related to the concepts of Emanuel' [10] on the particular role of the initial, initiating stage.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

О ПРЕДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ В ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ

В. Б. Лазарев и П. П. Пугачевич

П. А. Ребиндером [1] для двойных растворов было введено понятие поверхностной активности:

$$G = -\frac{\partial\sigma}{\partial c}, \tag{1}$$

где σ — поверхностное натяжение раствора; c — концентрация растворенного вещества. При $c \to 0$ получают значение предельной поверхностной активности

$$G_0 = \lim_{c\to 0}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right) = \left(-\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_{c=0}. \tag{2}$$

По аналогии с определением (2), выражая концентрацию в мольных долях c_{Ni}, можно ввести понятие предельной поверхностной активности G_{0i} любого из компонентов тройного раствора:

$$G_{0i} = \lim_{c_{Ni}\to 0}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial c_{Ni}}\right)_{c_{Ni}}, \tag{3}$$

где i и j принимают значения индексов, обозначающих компоненты тройного раствора, причем $i \neq j$. Из молекулярной теории поверхностных явлений в растворах, развитой В. К. Семенченко [2], следует, что для тройных растворов, в которых коэффициенты активности можно считать не зависящими от концентрации, выражения частных производных поверхностного натяжения по концентрации имеют следующий вид [3]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N1}}\right)_{c_{N2}} = -\frac{RTN}{\omega}\,\frac{e^{\Delta_1}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N1}+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N2}}, \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N2}}\right)_{c_{N2}} = -\frac{RTN}{\omega}\,\frac{e^{\Delta_2}-1}{1+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N1}+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N2}}, \tag{5}$$

где $N = \Sigma N_i^{\omega} = \Sigma N_i$ — сумма молей в сравниваемых объемах у поверхности раздела (ΣN_i^{ω}) и внутри раствора (ΣN_i), ω — величина, соответствующая приращению поверхности, Δ_i — разность работ перехода молекул растворителя и растворенного вещества из поверхностного слоя в объем.

Из уравнений (4) и (5) видно, что предельная поверхностная активность компонента, обозначенного индексом 1, G_{01}, и предельная поверхностная активность компонента, обозначенного индексом 2, G_{02}, будут соответственно равны

$$G_{01} = \lim_{c_{N1}\to 0}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N1}}\right)_{c_{N2}} = \frac{RTN}{\omega}\,\frac{e^{\Delta_1}-1}{1+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N2}}, \tag{6}$$

$$G_{02} = \lim_{c_{N2}\to 0}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N2}}\right)_{c_{N1}} = \frac{RTN}{\omega}\,\frac{e^{\Delta_2}-1}{1+(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N1}}. \tag{7}$$

Для случая, когда коэффициенты активностей зависят от концентраций растворенных веществ, производные $(\partial\sigma/\partial c_{N1})_{c_{N2}}$ и $(\partial\sigma/\partial c_{N2})_{c_{N1}}$ записываются в виде:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N1}}\right)_{c_{N2}} =$$

$$= -\frac{RTN}{\omega}\,\frac{(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N1}\dfrac{\partial\ln f_2}{\partial c_{N1}}+(e^{\Delta_1}-1)+c_{N2}\,(e^{\Delta_1}-1)\dfrac{\partial\ln f_1}{\partial c_{N1}}}{1+(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N1}+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N2}}, \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N2}}\right)_{c_{N1}} = -\frac{RTN}{\omega}\,\frac{(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N1}\dfrac{\partial\ln f_1}{\partial c_{N2}}+(e^{\Delta_2}-1)+c_{N2}\,(e^{\Delta_2}-1)\dfrac{\partial\ln f_2}{\partial c_{N2}}}{1+(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N1}+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N2}}, \tag{9}$$

где f_1 и f_2 — коэффициенты активности 1-го и 2-го компонентов, поэтому для таких растворов

$$G_{01} = \lim_{c_{N1}\to 0}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N1}}\right)_{c_{N2}} = \frac{RTN}{\omega}\,\frac{(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N2}\dfrac{\partial\ln f_2}{\partial c_{N1}}+(e^{\Delta_1}-1)}{1+(e^{\Delta_2}-1)\,c_{N2}} \tag{10}$$

и

$$G_{02} = \lim_{c_{N2}\to 0}\left(-\frac{\partial\sigma}{\partial c_{N2}}\right)_{c_{N1}} = \frac{RTN}{\omega}\,\frac{(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N1}\dfrac{\partial\ln f_1}{\partial c_{N2}}+(e^{\Delta_2}-1)}{1+(e^{\Delta_1}-1)\,c_{N1}}. \tag{11}$$

Если в тройном растворе растворенные компоненты оказывают противоположное действие на поверхностное натяжение растворителя, т. е., если $\Delta_1>0$, а $\Delta_2<0$, где индексом 1 обозначено поверхностно-активное, а индексом 2 — поверхностно-инактивное вещество, то в этом случае из формулы (11) при условии $\partial f_1/\partial c_{N2}>0$ следует, что в таких тройных растворах значение предельной поверхностной активности инактивного компонента меняет свой знак, когда концентрация поверхностно-активного компонента превысит определенное значение.

Из уравнения (11) легко видеть, что эта концентрация c_{N1}^*, при которой G_{02} обращается в нуль, будет равна

$$c_{N1}^* = -\frac{e^{\Delta_2}-1}{(e^{\Delta_2}-1)\dfrac{\partial\ln f_1}{\partial c_{N2}}}. \tag{12}$$

В работах [4, 5] мы опубликовали результаты наших исследований поверхностного натяжения тройных металлических растворов: Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs при 22°. В этих растворах калий и цезий по отношению к ртути были поверхностно-активными добавками, а кадмий — поверхностно-инактивной добавкой. Путем графического дифференцирования мы рассчитали значения предельной поверхностной активности калия, цезия и кадмия на ртути (табл. 1—4) и нашли, что предельная поверхностная активность кадмия на ртути действительно меняет знак, начиная с некоторых концентраций щелочного металла.

Этот результат находится в полном согласии с теоретическими предсказаниями, поскольку на основании работы [6] величину $\partial f_1/\partial c_{N2}$ для растворов Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs следует считать положительной. Как видно из работ [7, 8], величина $\partial f_1/\partial c_{N2}>0$ также и в водных растворах ряда органических соединений в присутствии электролитов. Пользуясь данными исследований [8—12], в которых изучалось поверхностное натяжение растворов этого типа, мы рассчитали предельную поверхностную активность поверхностно-инактивных компонентов и нашли, что она также меняет знак, начиная с некоторых концентраций поверхност-

Таблица 1

Предельная поверхностная активность кадмия в растворах Hg—Cd—K при 22°

c_K, ат. %	$G_{02}\cdot10^{-2}$, *дин/см*	c_K, ат. %	$G_{02}\cdot10^{-2}$, *дин/см*
0,0000	—1,0	0,040	0,0
0,00050	—1,0	0,061	0,0
0,0011	—0,75	0,12	0,37
0,0025	—0,37	0,18	0,55
0,0055	—0,25	0,35	1,2
0,012	—0,20	0,54	1,3
0,024	0,0		

Таблица 2

Предельная поверхностная активность кадмия в растворах Hg—Cd—Cs при 22°

c_{Cs}, ат. %	$G_{02}\cdot10^{-2}$, *дин/см*	c_{Cs}, ат. %	$G_{02}\cdot10^{-2}$, *дин/см*
0,00000	—0,9	0,00011	+1,0
0,0000025	—0,25	0,00028	+1,0
0,000041	0,0	0,0011	+1,0
0,000055	+0,25	0,0025	+1,1

Таблица 3

Предельная поверхностная активность калия в растворах Hg—Cd—K при 22°

c_{Cd}, ат. %	$G_{01}\cdot10^{-5}$, *дин/см*
1,6	+150
5,5	+162
7,1	+170

Таблица 4

Предельная поверхностная активность цезия в растворах Hg—Cd—Cs при 22°

c_{Cd}, ат. %	$G_{01}\cdot10^{-5}$, *дин/см*
1,3	+2000
3,7	+2070
6,9	+2140

но-активных компонентов. В качестве примера в табл. 5 приведены значения предельной поверхностной активности бромистого натрия в тройной системе вода — бутиловый спирт — бромистый натрий [8]. Аналогичные закономерности имеют место и в других тройных неметаллических растворах [9—12], в которых было обнаружено явление концентрационной буферности поверхностного натяжения [11].

Из формулы (10) следует, что в растворах Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs предельные поверхностные активности щелочного металла на ртути должны возрастать при увеличении концентрации кадмия, так как в данном случае

$$(e^{\Delta_1}-1) \gg (e^{\Delta_2}-1)\, c_{N2} \frac{\partial \ln f_2}{\partial c_{N2}}.$$

Как видно из табл. 3 и 4, этот вывод теории подтверждается экспериментальными результатами.

Если в тройных растворах, содержащих компоненты, оказывающие противоположное действие на поверхностное натяжение растворителя, коэффициенты активностей не зависят от концентрации растворенных ве-

ществ, то в таких растворах, как это следует из уравнения (7), предельная поверхностная активность инактивного компонента G_{02} остается отрицательной при любых концентрациях c_{N1} поверхностно-активного компонента. Следовательно, коэффициенты активностей калия и цезия в растворах Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs нельзя считать независимыми от

Таблица 5

Предельная поверхностная активность бромистого натрия в растворах вода — бутиловый спирт — бромистый натрий при 20°

$c_{C_4H_9OH}$, *моль/л*	$G_{02}\cdot 10^{-2}$ *дин/см*	$c_{C_4H_9OH}$, *моль/л*	$G_{02}\cdot 10^{-2}$, *дин/см*
0,000	—0,75	0,022	+0,39
0,00138	—0,72	0,044	+0,94
0,0055	—0,66	0,088	+1,33
0,011	—0,33		

концентрации уже для очень небольшого содержания щелочного металла в растворе, поскольку в этих растворах предельная поверхностная активность поверхностно-инактивного компонента кадмия меняет знак при концентрации калия $\sim 10^{-2}$ ат.%, а для цезия эта концентрация $\sim 10^{-5}$ ат.% (табл. 1, 2).

Выводы

1. Получены выражения для предельной поверхностной активности компонентов тройной системы для случая, когда коэффициенты активностей не зависят от концентрации растворенных компонентов, а также для случая, когда коэффициенты активностей зависят от концентрации p растворенных компонентов.

2. Путем графического дифференцирования рассчитана предельная поверхностная активность компонентов в тройных растворах Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs, а также в растворах вода — бутиловый спирт — бромистый натрий. Показано соответствие полученных данных требованиям теории.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
22.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Z. phys. Chem., **111**, 447, 1924.
2. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Москва, 1957.
3. В. Б. Лазарев, В. К. Семенченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 10, 1242, 1957.
4. П. П. Пугачевич, В. Б. Лазарев, Докл. АН СССР, **113**, 127, 1957.
5. П. П. Пугачевич, В. Б. Лазарев, Докл. АН СССР, **117**, 445, 1957.
6. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Москва, 1957.
7. K. Goard, E. K. Rideal, J. Chem. Soc., **127**, 780, 1668, 1925.
8. В. К. Семенченко, А. Ф. Грачева, Е. А. Давидовская, Коллоидн., ж., **1**, 367, 1935.
9. W. Seith, Z. phys. Chem., **117**, 257, 1925.
10. S. Palitzsch, Z. phys. Chem.A, **138**, 379, 393, 411, 1928; **A145**, 978, 1929; **A147**, 51, 1930.
11. В. К. Семенченко, Ж. прикл. физики, **7**, 75, 1930.
12. P. P. Kozakevitsch, Z. phys. Chem., **136**, 195, 1928.

ON THE LIMITING SURFACE ACTIVITY OF TERNARY SOLUTIONS

V. B. Lazarev and *P. P. Pugachevich* (*Moscow*)

Summary

Expressions have been derived for the limiting surface activity of the components of a ternary system for the cases when the activity coefficients are and when they are not dependent upon the concentration of the dissolved components. By graphical differentiation the limiting surface activities of the components of the ternary solutions Hg—Cd — K and Hg — Cd — Cs and of water — butyl alcohol — sodium bromide have been calculated. The results obtained have been shown to comply with the requirements of theory.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

УЧЕТ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСТЯЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

В. С. Юнгман

При расчете термодинамических функций идеального газа, состоящего из многоатомных молекул, сумму по вращательным состояниям $Q_{вр}$ обычно вычисляют в приближении жесткого ротатора. Однако эффект нежесткости молекул, связанный с центробежным растяжением при вращении, в ряде случаев оказывается заметным, как это показали Стефенсон и Мак-Магон [1] для H_2O, уже при обычных температурах. Вильсон [2] предложил учитывать этот эффект, вводя в выражение для $Q_{вр}$ небольшой поправочный множитель, зависящий от температуры T:

$$Q_{вр} = Q_{вр}^{жестк}(1 + \rho T). \tag{1}$$

Расчет постоянной ρ по [2] производится через силовые постоянные молекулы на основании теоретических соотношений.

Очевидно, что так же, как это имеет место в случае двухатомных газов, при расчете термодинамических функций многоатомных газов удобнее вычислять поправки на центробежное растяжение непосредственно через постоянные центробежного растяжения, находимые при анализе спектров соответствующих молекул. Однако лишь в последние годы, главным образом благодаря развитию техники микроволновой спектроскопии, для ряда многоатомных молекул, и прежде всего для молекул типа симметричного волчка, были получены данные о постоянных центробежного растяжения. В настоящей работе выведены расчетные формулы для учета соответствующего эффекта при вычислении термодинамических функций газов, молекулы которых относятся к типу симметричного волчка, и установлена зависимость постоянной ρ, введенной Вильсоном [2], от постоянных центробежного растяжения для молекул этого типа.

Уровни энергии нежесткого симметричного волчка описываются выражением [3]:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 - \\ - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} K^2 J (J+1) - D_K K^4, \tag{2}$$

где J и K — вращательные квантовые числа, причем $J = 0, 1, 2, \ldots, J_{макс}$, а $|K| \leqslant J$; A и B — вращательные постоянные, D_J, D_{JK} и D_K — постоянные центробежного растяжения. Значения D_J, D_{JK} и D_K во всех случаях на несколько порядков меньше A и B.

На основании уравнения (2) сумма по вращательным состояниям равна

$$Q_{вр} = \sum_{J=0}^{J_{макс}} \sum_{K=-J}^{+J} (2J+1) \times \\ \times \exp\left\{-[BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - \\ - D_{JK} K^2 J (J+1) - D_K K^4] \frac{hc}{kT}\right\}, \tag{3}$$

где h, c и k — основные физические постоянные.

Разложив в степенной ряд выражение.

$$\exp\left\{[D_J J^2 (J+1)^2 + D_{JK} K^2 J (J+1) + D_K K^4]\ \frac{hc}{kT}\right\},$$

и ограничившись членами разложения, пропорциональными $1/T^2$, уравнение (3) можно представить в виде ряда слагаемых, содержащих суммы типа:

$$\sum_{J=0}^{J_{\text{макс}}} \sum_{K=-J}^{+J} K^n J^m (J+1)^m (2J+1) \times$$
$$\times \exp\left\{-[BJ(J+1) + (A-B)K^2]\frac{hc}{kT}\right\}. \qquad (4)$$

Кассель [4], пользуясь формулой Эйлера — Маклорена, вычислил эти суммы в общем виде при условии $J_{\text{макс}} \to \infty$. Выполнив необходимые алгебраические преобразования и отбросив ряд заведомо малых величин, при помощи соотношений, полученных в [4], находим

$$Q_{\text{вр}} = e^{\frac{1}{4}\frac{Bhc}{kT}} \sqrt{\frac{\pi}{B^2 A\left(\frac{kT}{hc}\right)^3}} \left[1 + \frac{1}{12}\left(1 - \frac{B}{A}\right)\frac{Bhc}{kT} + \rho_1 T + \rho_2 T^2\right], \qquad (5)$$

где

$$\rho_1 = \frac{1}{4}\frac{k}{hc}\left[8\frac{D_J}{B^2} + 4\frac{D_J + \frac{1}{2}D_{JK}}{BA} + 3\frac{D_J + D_{JK} + D_K}{A^2}\right], \qquad (6)$$

$$\rho_2 = \frac{3}{32}\left(\frac{k}{hc}\right)^2 \left[128\frac{D_J^2}{B^4} + 32\frac{2D_J^2 + D_J D_{JK}}{B^3 A} + 8\frac{6D_J^2 + D_{JK}^2 + 2D_J D_K + 6D_J D_{JK}}{B^2 A^3} +\right.$$
$$\left. + 20\frac{2D_J^2 + D_{JK}^2 + 2D_J D_K + 3D_J D_{JK} + D_{JK} D_K}{BA^3} + 35\frac{(D_J + D_{JK} + D_K)^2}{A^4}\right]. \qquad (7)$$

Переходя от выражения для суммы по состояниям (5) к соответствующим составляющим термодинамических функций, получим

$$\Phi^*_{\text{вр}} = R \ln Q_{\text{вр}} = \Phi^{*\,\text{жестк}}_{\text{вр}} + R \ln(1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2); \qquad (8)$$

$$S^0_{\text{вр}} = R\left[\ln Q_{\text{вр}} + T\frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT}\right] = S^{0\,\text{жестк}}_{\text{вр}} +$$
$$+ R \ln(1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2) + \frac{R(\rho_1 T + 2\rho_2 T^2)}{1 + \rho_1 T + \rho_2 T^2}, \qquad (9)$$

где $\Phi^{*\,\text{жестк}}_{\text{вр}}$ и $S^{0\,\text{жестк}}_{\text{вр}}$ — значения соответствующих составляющих Φ^*-потенциала и энтропии, вычисленных в приближении жесткого ротатора; R — универсальная газовая постоянная.

В качестве примера использования полученных формул рассмотрим расчет поправки на центробежное растяжение в случае NH_3, для которого $A = 6{,}196$ *см*$^{-1}$; $B = 9{,}9443$ *см*$^{-1}$ [5]; $D_J = 8{,}00 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$; $D_{JK} = -14{,}18 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$ и $D_K = 7{,}36 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$ [6]. Принимая $R = 1{,}98726$ *кал/моль·град.* и $hc/k = 1{,}43879$ *см·град.* [7], находим $\rho_1 = 1{,}387 \cdot 10^{-5}$ град.$^{-1}$ и $\rho_2 = 4{,}584 \cdot 10^{-10}$ град.$^{-2}$. В таблице приведены детали расчета для 298,15, 500, 1000, 3000 и 6000°K.

Расчет поправки на центробежное растяжение в термодинамических функциях NH_3 (*кал/моль·град.*)

$T°$, K	$\rho_1 T$	$\rho_2 T^2$	$\Phi^*_{\text{центр}}$	$S°_{\text{центр}}$	$\Phi^*_{\text{центр}}$ по [2]	$S°_{\text{центр}}$ по [2]
298,15	0,0041	0,0000	0,0081	0,0162	0,0085	0,0170
500	0,0069	0,0001	0,0139	0,0279	0,0144	0,0288
1000	0,0139	0,0005	0,0284	0,0576	0,0288	0,0576
3000	0,0416	0,0041	0,0888	0,1835	0,0864	0,1728
6000	0,0832	0,0165	0,1888	0,3988	0,1729	0,3458

Очевидно, что член $\rho_2 T^2$ несуществен при низких температурах, но при $T > 3000°K$ он начинает играть заметную роль. Данные таблицы показывают также, что разложение натурального логарифма в ряд в уравнении (8), как это рекомендуется в [2], оправдано лишь для низких температур. Для сравнения в таблице приведены также поправки, вычисленные по формулам работы [2] и свидетельствующие об удовлетворительном согласии между теоретическим расчетом и расчетом, основанным на непосредственных экспериментальных данных.

Выводы

1. Предложен метод расчета поправки на центробежное растяжение к термодинамическим функциям идеальных многоатомных газов, состоящих из молекул типа симметричного волчка.

2. Вычислены соответствующие поправки для аммиака в широком интервале температур.

Академия наук СССР
Институт горючих ископаемых

Поступила
25.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. Stephenson, H. O. McMahon, J. Chem. Phys., 7, 614, 1939.
2. E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys., 4, 526, 1936.
3. Z. I. Slavsky, D. M. Dennison, J. Chem. Phys., 7, 509, 1939.
4. L. S. Kassel, J. Chem. Phys., 1, 576, 1933.
5. W. S. Benedict, E. K. Plyler, Spectrochim. acta, 10, 223, 1957.
6. W. S. Benedict, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., 24, 904, 1956.
7. E. R. Cohen, J. W. M. DuMond, T. W. Layton, J. S. Rollett, Revs. Mod. Phys., 27, 363, 1955.

CORRECTION FOR THE CENTRIFUGAL STRETCHING OF SYMMETRICAL TOP MOLECULES IN CALCULATION OF THERMODYNAMICAL FUNCTIONS

V. S. Yungman (Moscow)

Summary

A method for calculating the centrifugal stretching correction to the thermodynamic functions of ideal polyatomic gases consisting of symmetrical top molecules has been proposed. The corresponding corrections have been calculated for ammonia over a broad range of temperatures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ АЗЕОТРОПИЗМА В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗУЕМЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОДНООСНОВНЫМИ КИСЛОТАМИ С ВОДОЙ

А. С. Железняк

Явление азеотропизма в системах, образованных водой с членами гомологического ряда одноосновных органических кислот, в достаточной мере изучено лишь для смеси муравьиная кислота — вода [1—3]. Было установлено также, что уксусная кислота не образует с водой азеотропа в интервале давлений от 760 до 20 *мм* рт. ст. [4—5]. По мнению Н. В. Чалова и Р. А. Александровой [6], азеотроп в этой системе должен образоваться при более низком давлении. Для смеси масляная кислота — вода состав азеотропа известен только при нормальном давлении [7, 8]. Поведение этой системы в иных условиях экспериментально еще не изучено. Что касается смеси пропионовой кислоты с водой, то вопрос об азеотропизме в этой системе до сих пор оставался нерешенным ввиду наличия противоречивых данных [9, 10].

В ряде химических и лесохимических производств, например при получении синтетических жирных кислот [11, 12], образуются значительные количества водных растворов муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислот, которые в настоящее время безвозвратно теряются со сточными водами, отравляя водоемы. Следовательно, изучение растворов органических кислот с водой представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Экспериментальная часть

Исследование состава бинарных азеотропов, аналогично [13], проводилось на лабораторной ректификационной колонке, при помощи которой производилось выделение чистых азеотропов.

Для работы употреблялись низкомолекулярные органические кислоты, очищенные от примесей путем многократной ректификации; физико-химические константы кислот приведены в табл. 1.

Исследование проводилось на лабораторной колонке диаметром 18 *мм* и высотой слоя насадки 50 *см*. В качестве насадки применялись трехгранные спиральки [14] размером 1,5 ÷ 2 *мм*. Эффективность колонки по смеси бензол +дихлорэтан оценивается в 40—45 теоретических тарелок при полном возврате флегмы.

Таблица 1

Характеристика кислот, применявшихся для исследования

Кислота	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Муравьиная	100,6	1,220	1,3713
Уксусная	118,3	1,048	1,3715
Пропионовая	140,7	0,993	1,3872
Масляная	162,3	0,966	1,3992

В кубик колонки загружалась исследуемая смесь, содержавшая 40—60 вес. % воды. Путем ректификации исходная смесь разделялась на азеотроп и чистый компонент.

Отбор дистиллата производился небольшими порциями периодически, через час. В промежутках между отборами колонка работала с полным возвратом флегмы, что позволяло производить ректификацию с максимальной четкостью разделения.

Содержание кислоты в азеотропной смеси определялось титрованием раствором КОН.

Всего было проведено четыре серии опытов по числу смесей.

В первой серии были определены составы азеотропной смеси муравьиной кислоты с водой при давлениях 50 и 100 *мм* рт. ст. Целью этой работы было, наряду с проверкой существующих данных, выяснение пригодности принятого метода исследования при давлениях ниже атмосферного.

Полученные экспериментальные данные в сопоставлении с литературными приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав азеотропной смеси муравьиная кислота — вода при различных давлениях

Давление, *мм* рт. ст.	Экспериментальные данные		Литературные данные [5]	
	т. кип., °С	содержание HCOOH, вес. %	т. кип., °С	содержание HCOOH, вес. %
50	42,3	66,0	42,3	66,0
100	55,9	68,9	55,9	69,0

Хорошее совпадение наших экспериментальных данных с данными Ю. Н. Шейнкера и Е. М. Перслени [3], полученными методом определения равновесных концентраций, подтверждает возможность применения высокоэффективной лабораторной колонки для определения состава бинарных азеотропов при пониженных давлениях.

Смесь уксусной кислоты с водой подвергалась ректификации при различных давлениях в интервале от 760 до 8 *мм* рт. ст., что соответствует интервалу температур кипения уксусной кислоты от 118,3 до 16,6°. В изученном интервале давлений и температур существование азеотропа не обнаружено.

Исследование смеси пропионовой кислоты с водой проводилось в интервале давлений от 760 до 50 *мм* рт. ст. Наличие азеотропов обнаружено при всех давлениях. Результаты испытания приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав азеотропной смеси пропионовая кислота — вода при различных давлениях

Давление, *мм* рт. ст.	Т. кип. азеотропа, °С	Содержание $CH_3CH_2CO_2H$, вес. %
760	99,9	17,7
400	83,1	16,9
200	66,5	16,1
150	60,3	15,7
100	51,6	15,2
50	38,7	14,4

Таблица 4

Состав азеотропной смеси масляная кислота — вода при различных давлениях

Давление, *мм* рт. ст.	Т. кип. азеотропа, °С	Содержание $CH_3(CH_2)_2 \times CO_2H$, вес. %
760	99,4	18,5
380	82,1	16,5
200	66,3	14,5
150	60,7	13,6
67	44,3	11,3
25	26,3	8,0

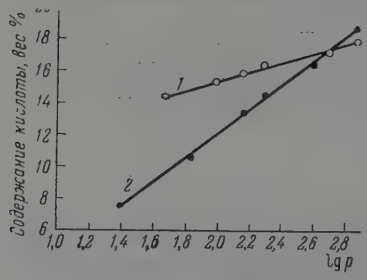
Исследование азеотропизма в смеси масляная кислота — вода проводилось в интервале давления от 380 до 25 *мм* рт. ст. Результаты опытов приведены в табл. 4. Состав азеотропной смеси и температура кипения азеотропа при давлении 760 *мм* рт. ст., приведенные в табл. 4, взяты из работы [15].

Обсуждение результатов

В результате проведенного исследования получены экспериментальные данные о составах бинарных азеотропов пропионовая кислота — вода и масляная кислота — вода при давлениях ниже атмосферного, а для первой системы также и при атмосферном давлении. Эти данные позволяют сопоставить их с некоторыми из ранее опубликованных экспериментальных данных, а также проверить некоторые теоретические положения, ка-

сающиеся общих закономерностей изменения состава азеотропов с изменением давления и температуры.

Как видно на рисунке, зависимость состава азеотропных смесей пропионовая кислота — вода и масляная кислота — вода от логарифма давления близка к прямолинейной и может быть выражена уравнением прямой линии:



Зависимость состава азеотропных смесей от логарифма давления: *1* — пропионовая кислота — вода; *2* — масляная кислота — вода

$$n = A \lg p + B. \qquad (1)$$

Значение постоянных A и B для исследованных смесей кислот с водой приведено в табл. 5. Константа A при этом определяет кинетику изменения состава азеотропной смеси и, по-видимому, связана с формой кривой зависимости упругости пара раствора от состава жидкой фазы и с величинами dp/dT чистых компонентов. Константа B условно определяет состав азеотропной смеси при давлении в 1 *мм* рт. ст. Отрицательное значение константы B для смеси масляная кислота — вода указывает, что при сохранении линейного характера зависимости азеотропа в этой системе при давлении 1 *мм* рт. ст. не существует.

По мнению Карлсона [16], азеотропные смеси могут существовать лишь при давлениях выше 70 *мм* рт. ст. Подобное утверждение явно ошибочно и противоречит данным многочисленных экспериментов, например [5]. С теоретической точки зрения оно абсолютно необоснованно, так как величина отклонения раствора от закона Рауля, определяющая вероятность существования азеотропа в системе, для многих бинарных смесей возрастает с понижением температуры, а следовательно, и давления. Наличие азеотропной смеси в системе масляная кислота — вода при давлении 25 *мм* рт. ст. еще раз указывает на ошибочность взглядов Карлсона.

Таблица 5

Значение констант A и B уравнения (1) для различных азеотропных смесей

Азеотропная смесь	Константа A	Константа B
Муравьиная кислота — вода	9,731	49,464
Пропионовая кислота — вода	2,623	10,005
Масляная кислота — вода	7,071	—1,890

Наличие данных об азеотропизме в системах, образованных водой с членами гомологического ряда одноосновных органических кислот, позволяет проверить известную формулу Н. Д. Литвинова [17] для расчета вероятности существования азеотропа в системе:

$$S = \frac{90 - \alpha}{90}, \qquad (2)$$

где S — вероятность существования азеотропа, а α определяется по формуле:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{P_2 - P_1}{P_1}, \qquad (3)$$

при этом P_1 и P_2 — давление насыщенного пара чистых компонентов при исследуемой температуре.

Результаты расчета вероятности существования азеотропа в сопоставлении с экспериментальными данными для исследованных систем при 100° приведены в табл. 6.

Таблица 6

Расчетная вероятность по формуле Н. Д. Литвинова и экспериментальные данные о наличии азеотропов при 100° (*P* — *мм* рт. ст.)

Раствор	P_1	P_2	$P_2 - P_1$	$\frac{P_2 - P_1}{P_1}$	α	$90-\alpha$	$S_\alpha = \frac{90-\alpha}{90}$	Экспериментальн. данные
Муравьиная кислота — вода	750	760	10	0,0131	1°	89°	0,99	Азеотроп
Уксусная кислота — вода	410	760	350	0,853	41°	49°	0,54	Нет
Пропионовая кислота — вода	180	760	560	3,11	72°	18°	0,2	Азеотроп
Масляная кислота — вода	73	760	687	9,41	84°	6°	0,066	»

Несоответствие расчетных данных с данными экспериментов указывает на то, что формула Н. Д. Литвинова не отражает реальной вероятности существования азеотропа в различных системах. Причиной подобного несоответствия является то, что эта формула не учитывает влияния величины отклонения раствора от закона аддитивности на вероятность существования азеотропа. По существу своему формула является математическим выражением вероятности существования азеотропа в системе как функции одной из двух величин, формально определяющих существование азеотропной смеси,— относительной разности давлений насыщенных паров чистых компонентов. В этом вопросе приоритет принадлежит безусловно Н. Д. Литвинову, и значение его формулы несомненно.

Выводы

1. Получены экспериментальные данные о составах и температурах кипения азеотропных смесей пропионовая кислота — вода в интервале давлений от 760 до 50 *мм* рт. ст., масляная кислота — вода в интервале давлений от 380 до 25 *мм* рт. ст. и муравьиная кислота — вода при давлениях 50 и 100 *мм* рт. ст. Для смеси уксусная кислота — вода установлено отсутствие азеотропа в интервале давлений от 760 до 8 *мм* рт. ст.

2. Показан прямолинейный характер зависимости состава рассмотренных азеотропов от логарифма давления и от температуры.

3. Показано, что формула Н. Д. Литвинова не применима для расчета вероятности существования азеотропа в системах, образованных водой с членами гомологического ряда одноосновных органических кислот.

Институт нефтехимических процессов

Поступила
28.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Вревский и А. А. Глаголева, ЖРФ-ХО, 59, 608, 1927.
2. D. F. Othmer, Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 4, 232, 1932.
3. Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Перслени, Ж. физ. химии, 26, 1103, 1952.
4. М. С. Вревский, К. М. Мищенко и Б. А. Муромцев, ЖРФ-ХО, 59, 598, 1927.
5. D. F. Othmer, S. J. Silvis, A. Spiel, Industr. and Engng Chem., 44 1864, 1952.
6. Н. В. Чалов и Р. А. Александрова, Лесохим. и гидролизн. пром-сть, № 6, 21, 1957.
7. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ИИЛ, 1951.
8. В. В. Коган и В. М. Фридман, Справочник по равновесию между жидкостью и паром, Госхимиздат, 1957.
9. D. F. Othmer, Insdustr. Engng Chem., 38, 614, 1943.
10. Robinson, Elements of Fractional Distilation, N. Y., 1930.

11. Б. С. Алаев, Производство синтетических жирных кислот. Пищепромиздат, 1952.
12. В. К. Цысковский, Ж. прикл. химии, **31**, 440, 1958.
13. И. Н. Бушмакин, Р. В. Лызлова, П. Я. Молоденко, Ж. прикл. химии, 26. 1258, 1268, 1953.
14. А. И. Левин, Тр. ВНИИ «Химгаз», **6**, 139, 1951.
15. M. Lecat, L'azéotropisme, Brusseles, 1918.
16. К. Карлсон, Из Сб. «Перегонка», ИИЛ, 1954, стр. 704,
17. Н. Д. Литвинов, Ж. физ. химии, **27**, 476, 1953.

AZEOTROPY IN BINARY SYSTEMS OF LOW MOLECULAR MONOBASIC ORGANIC ACIDS AND WATER

A. S. Zheleznyak *(Leningrad)*

Summary

Azeotropy in binary systems formed by formic, acetic, propionic and butyric acids with water at various pressures and temperatures has been investigated. No azeotropes were found in the system acetic acid — water over the temperature range 118.3 to 16.6° C. For all the other systems the compositions of the azeotropes over the entire range of temperatures and pressures have been determined and it has been shown that a linear relation exists between the azeotrope composition and the logarithm pressure and temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ХЕМОСОРБЦИЯ НА НЕ ВПОЛНЕ ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Э. Л. Нагаев

В работах Ф. Ф. Волькенштейна [1—3] развита квантово-механическая теория хемосорбции на идеально полярных кристаллах. Известно, однако, что связь во многих катализаторах, относимых к классу полярных кристаллов, на самом деле представляет собой суперпозицию идеально полярной и гомеополярной связи с превышением веса первой над весом второй, причем, согласно де-Буру [4], отклонение связи от идеально полярной на поверхности кристалла больше, чем в объеме. Известно также, что учет неидеальной полярности кристалла дает возможность объяснить ряд эффектов, которые в модели идеально полярного кристалла объяснения не находят [5]. В связи с этим представляет интерес исследование хемосорбции на не вполне полярных кристаллах.

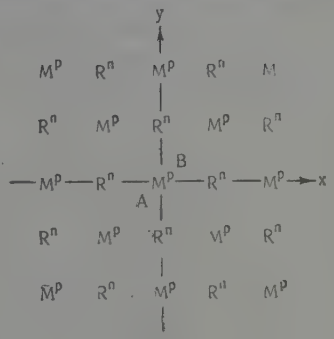


Рис. 1

При рассмотрении вопроса о хемосорбции молекул мы ограничимся случаем молекулы H_2. Ее атомы в дальнейшем обозначены символами A и B. В задаче об адсорбции атома в качестве адсорбата фигурирует атом водорода, который будет обозначаться символом A. Будем считать, что вес гомеополярной связи в кристалле существенно меньше веса полярной связи. Точечной группой симметрии поверхности кристалла считается группа C_{4v}.

Введем декартову систему координат так (рис. 1), чтобы ось z была перпендикулярна поверхности, а осям x и y соответствовали направления, по которым расстояния между соседними катионами и анионами минимальны. Начало координат совместим с одним из поверхностных катионов. Поверхностные ионы будем нумеровать их координатами X и Y, выраженными в кратчайших расстояниях $a/\sqrt{2}$ между катионами M и анионами R. Очевидно, для ионов M $X+Y=2m$, для ионов R $X+Y=2m+1$, где m — целое число. Молекула AB предполагается расположенной симметрично относительно катиона с номером (0,0) таким образом, чтобы центр молекулы имел координаты (0,0,z). Длина молекулы считается существенно меньше периода решетки. Ион (0,0) является центром адсорбции и в задаче об атоме.

Расчет. Суть расчета сводится к следующему: кристалл резонирует между двумя состояниями. В первом из них на катионе, являющемся центром адсорбции, собственный электрон кристалла отсутствует, и химическая связь частицы с кристаллом осуществляется путем затягивания электронов частицы в кристалл. Во втором состоянии электрон из внешней оболочки одного из соседних с центром адсорбции анионов переходит на этот центр, в результате чего связь атома с кристаллом приобретает двухэлектронный характер, а молекулы — трехэлектронный характер. Это состояние возникает из-за неидеальной полярности кристалла. Подчерк-

нем, что исследуемый механизм хемосорбции не связан с наличием в кристалле электронов и дырок проводимости: по предположению, носители тока не принимают участия в образовании связи частиц с кристаллом.

Задача ставится как многоэлектронная. Под коллективом электронов понимаются два электрона молекулы (или электрон атома) и те электроны, которые, грубо говоря, образуют внешние оболочки поверхностных ионов R. На самом деле, поскольку связь в кристалле не идеально ионная, эти электроны с заметной вероятностью могут находиться и на поверхностных ионах M.

Для решения задачи используется представление вторичного квантования. Переход к представлению вторичного квантования производится стандартным методом. Гамильтониан системы электронов с точностью до величин порядка квадратов интегралов неортогональности имеет вид:

$$\hat{H} = \Big\{ \sum_{\gamma_1\gamma_2} A(\gamma_1, \gamma_2)\, a^*_{\gamma_1} a_{\gamma_2} + \sum_{\gamma_1\gamma_2} \sum_{\gamma_3\gamma_4} [A(\gamma_1, \gamma_4)\, S(\gamma_2, \gamma_3)\, [1 - \delta(\gamma_2 - \gamma_3)] +$$

$$+ \frac{1}{2} H(\gamma_1, \gamma_2; \gamma_4, \gamma_3)]\, a^*_{\gamma_1} a_{\gamma_2} a_{\gamma_3} a_{\gamma_4} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\gamma_1, \gamma_2} \sum_{\gamma_3 \neq \gamma_4} \sum_{\gamma_5\gamma_6} [A(\gamma_1, \gamma_6)\, S(\gamma_2, \gamma_5) \times$$

$$\times S(\gamma_3, \gamma_4)\, [1 - \delta(\gamma_2 - \gamma_5)] + H(\gamma_1, \gamma_2; \gamma_6, \gamma_5)\, S(\gamma_3, \gamma_4)] \times$$

$$\times a^*_{\gamma_1} a^*_{\gamma_2} a^*_{\gamma_3} a_{\gamma_4} a_{\gamma_5} a_{\gamma_6} + \frac{1}{4} \sum_{\gamma_1\gamma_8} \sum_{\gamma_2\gamma_7} \sum_{\gamma_3 \neq \gamma_6} \sum_{\gamma_4 \neq \gamma_5} H(\gamma_1, \gamma_2; \gamma_8, \gamma_7) \times$$

$$\times S(\gamma_3, \gamma_6) S(\gamma_4, \gamma_5)\, a^*_{\gamma_1} a_{\gamma_2} a^*_{\gamma_3} a^*_{\gamma_4} a_{\gamma_5} a^*_{\gamma_6} a_{\gamma_7} a_{\gamma_8} \Big\} \Bigg[1 + \sum_{\gamma_1 \neq \gamma_2} S(\gamma_1, \gamma_2)\, a_{\gamma_1} a_{\gamma_2} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\gamma_1 \neq \gamma_4} \sum_{\gamma_2 \neq \gamma_3} S(\gamma_1, \gamma_4)\, S(\gamma_2, \gamma_3)\, a^*_{\gamma_1} a^*_{\gamma_2} a_{\gamma_3} a_{\gamma_4} \Bigg]^{-1}. \qquad (1)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$S(\gamma, \gamma_1) = \int \varphi^*_{\gamma} \varphi_{\gamma_1} d\tau; \quad \delta(\gamma - \gamma_1) = \begin{cases} 1, & \text{если } \gamma = \gamma_1, \\ 0, & \text{если } \gamma \neq \gamma_1; \end{cases}$$

$$A(\gamma, \gamma_1) = \int \varphi^*_{\gamma} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right) \varphi_{\gamma_1} d\tau;$$

$$H(\gamma_1, \gamma_2; \gamma_4, \gamma_3) = \int \varphi^*_{\gamma_1}(1)\, \varphi^*_{\gamma_2}(2)\, V(1, 2)\, \varphi_{\gamma_4}(1)\, \varphi_{\gamma_3}(2)\, d\tau, \quad d\tau_2,$$

где под U понимается суммарное поле иона адсорбированной частицы и всех частиц, входящих в кристалл, за исключением электронов внешних оболочек поверхностных анионов, $V(1, 2)$ — энергия взаимодействия двух электронов, $\int d\tau$ — интегрирование по пространственным и суммирование по спиновым координатам.

Координатные части одноэлектронных базисных функций φ_γ удобно выбрать в виде линейных комбинаций предполагаемых действительными атомных функций Слэтера $\varphi^i_R(X, Y)$, $\varphi_M(X, Y)$, φ_A и φ_B, центрированных около ионов $R_{x,y}$, $M_{x,y}$, A^+ и B^+ соответственно. Считаем φ^i_R p-функциями (тогда индекс i пробегает значения x, y, z), а φ_M s-функциями. Спиновая часть волновой функции записывается в виде $\delta(s - s')$, где $s' = \pm 1/2$.

Основное состояние релаксированного кристалла описывается при помощи одноэлектронных функций $\varphi^i_1(X, Y) \cdot \delta(s - s')$ $(X + Y = 2m + 1)$ с максимумами около ионов (X, Y). Функции $\varphi^x_1(X, Y)$ и $\varphi^y_1(X, Y)$ учитывают затягивание электрона на ионы $(X - 1, Y)$ и $(X + 1, Y)$ и $(X, Y - 1)$ и

$(X, Y \pm 1)$ соответственно. Для описания возбужденных состояний кристалла вводятся функции $\varphi_2(X, Y)\,\delta(s-s')$ $(X+Y=2m)$, которые определяются единственным образом из условия ортогональности к функциям $\varphi_1^i(X, Y)\,\delta(s-s')$. При рассмотрении хемосорбции на этом кристалле мы будем пользоваться следующими одноэлектронными состояниями.

Состояния класса α: все состояния $\varphi_2(X, Y)\,\delta(s-s')$, кроме $\varphi_2(0, 0)\,\delta(s-s')$; $\varphi_\alpha(0, 0)\,\delta(s-s') = \varphi_M(0, 0)\,\delta(s-s')$, $\varphi_A\delta(s-s')$, $\varphi_B\delta(s-s')$.

Состояния класса β: все состояния $\varphi_1^i(X, Y)\,\delta(s-s')$, кроме $\varphi_1^x(\pm 1, 0)\,\delta(s-s')$ и $\varphi_1^y(0, \pm 1)\,\delta(s-s')$; $\varphi_\beta^x(\pm 1, 0)\,\delta(s-s')$ и $\varphi_\beta^y(0, \pm 1)\,\delta(s-s')$, отличающиеся от $\varphi_1^x(\pm 1, 0)\,\delta(s-s')$ и $\varphi_1^y(0, \pm 1)\,\delta(s-s')$ отсутствием слагаемого с $\varphi_M(0, 0)$.

При нашем выборе базисных функций функции φ_β описывают затягивание электронов на все ионы M, кроме иона (0, 0). Если бы кристалл был идеально полярным, функции φ_β представляли бы собой попросту атомные функции φ_R^i, а функции φ_α — атомные функции φ_A, φ_B и φ_M.

Мы остановимся на решении задачи о хемосорбции молекулы. Волновая функция основного состояния системы электронов молекулы и кристалла отыскивается в виде:

$$\Phi = g_2\Phi_2 + g_3\Phi_3 = \sum_i r_i\Phi_i,$$

$$\Phi_2 = \sigma_2\left\{\Phi(\overset{+}{A}\overset{-}{B}) + \sum_{x+y=2m}[\Phi(\overset{+}{A}\overset{-}{k}) + \Phi(\overset{+}{k}\overset{-}{B})]\right\}, \tag{2}$$

$$\Phi_3 = \sigma_2\left\{\sum_h[\Phi(\overset{+}{M}\overset{-}{A}\overset{+}{B};\ \overset{+}{h}) + \Phi(\overset{-}{M}\overset{+}{A}\overset{-}{B};\ \overset{-}{h})]\right\}.$$

Здесь $\Phi(\gamma_1, \gamma_2) = j_2(\gamma_1, \gamma_2)\,a^*_{\gamma_1}a^*_{\gamma_2}\Phi_0$, $\Phi(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3; \gamma) = j_3(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3; \gamma) \times$ $\times\, a^*_{\gamma_1}a^*_{\gamma_2}a^*_{\gamma_3}a_\gamma\Phi_0$.

Символы M, k, h обозначают индексы (0,0), $(X,Y)\neq(0,0)$ и $(\pm 1,0)_x$, $(0,\pm 1)_y$ соответственно. Значки + и — над символом координатной части состояния обозначают спин электрона. Символами σ_2 и σ_3 обозначено суммирование по всем перестановкам спиновых значков у первых двух и трех индексов функций $\Phi(\gamma_1, \gamma_2)$ и $\Phi(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma)$ соответственно. «Вакуум», описываемый функцией Φ_0, отвечает полностью заполненным состоянием класса β и полностью пустым состояниям класса α. Неизвестные коэффициенты $j_2(\gamma_1, \gamma_2)$ и $j_3(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma)$ антисимметричны по перестановкам индексов, соответствующих операторам рождения. Функции Φ_2 и Φ_3 предполагаются нормированными.

Задача решается в приближении ближайших соседей и в обычном для теории хемосорбции предположении, что возмущающее действие хемосорбированной частицы на ближайший к ней ион решетки значительно превосходит возмущающее действие на остальные ионы решетки. Нахождение коэффициентов r_i (равных g_2j_2 или g_3j_3) непосредственно методом Ритца не представляется возможным из-за высокой степени получающегося секулярного уравнения. Поэтому применена следующая процедура: фиксируем некоторый набор коэффициентов j_2 и j_3 и минимизируем энергию системы электронов $E_{эл}$ по параметрам g_2 и g_3. В результате получаем для полной энергии системы кристалл + молекула $E = E_{эл} + U_{ABL}$ (U_{ABL} — энергия взаимодействия ионов A^+ и B^+ друг с другом и с остовом решетки):

$$E = \frac{1}{2}\{E_2 + E_3 - \sqrt{(E_2 - E_3)^2 + 4P_{23}P_{32}}\}, \tag{3}$$

$$g_3 = \left[1 + \left(\frac{E - E_3}{P_{32}}\right)^2\right]^{-1/2}, \tag{4}$$

где

$$E_i = (\Phi_i (\hat{H} + U_{\text{ABL}}) \Phi_i),$$

$$P_{ij} = (\Phi_i (\hat{H} + U_{\text{ABL}}) \Phi_i).$$

Далее мы должны потребовать минимума E как функции j_2 и j_3. Минимум E_2 и E_3 осуществляется при наборе параметров $j_2 = j_2^0$ и $j_3 = j_3^0$, при котором все dE_2/dj_2 и dE_3/dj_3 обращаются в нуль. Если точка $\{j_2^0, j_3^0\}$ пространства параметров j_2 и j_3 является стационарной для величин P_{23} и P_{32}, то в ней минимальна и полная энергия E. Минимизация E путем подстановки в (3) минимальных значений E_2 и E_3 возможна, если энергия связи между атомами адсорбированной молекулы значительно превышает энергию связи молекулы с кристаллом. Если это условие не выполнено, то формула (3) дает лишь верхнюю границу энергии системы.

При помощи методики, аналогичной методике В. Л. Бонч-Бруевича [6], получаем из требования минимума энергий E_2 и E_3 две системы уравнений для коэффициентов j_2 и j_3 соответственно. Система уравнений для j_2 решается методом регулярных возмущений И. М. Лифшица [7]. Для наших целей нет необходимости получить явное выражение для минимального значения E_2, достаточным является установление неравенства

$$\frac{dE_2}{d\varepsilon_0} > 0, \tag{5}$$

где ε_0 — средняя энергия системы, когда один электрон фиксирован на молекуле, а другой находится в поверхностной зоне проводимости кристалла.

Для энергии E_3 получаем

$$E_3 = \varepsilon - I_{\text{AM}} + I_{\text{AB}}, \tag{6}$$

где величина ε слабо зависит от z, I_{AM} и I_{AB} — обменные интегралы между состояниями φ_{A} и φ_{M} (0,0) и состояниями φ_{A} и φ_{B} соответственно.

Задача о хемосорбции отдельных атомов может быть решена точно так же, как и задача о хемосорбции молекулы. Возможен также иной подход к этой задаче, заключающийся в обобщении приведенного нами в [8] рассмотрения на случай не вполне полярных кристаллов. Разумеется, в обоих случаях получаются одни и те же закономерности.

Отметим, что изменение энергии системы при хемосорбции молекулы следующим образом связано с разностью $(-\Delta q)$ между эффективным зарядом иона (0,0) и тем зарядом, который бы он имел, если бы кристалл был идеально полярным

$$\Delta E = (\Delta E)_{\text{ид}} + \left[\frac{\sqrt{\Delta q(z)}}{\sqrt{1 - \Delta q(z)}} - \frac{\sqrt{\Delta q(\infty)}}{\sqrt{1 - \Delta q(\infty)}} \right] |P_{23}|,$$

где $(\Delta E)_{\text{ид}}$ — изменение энергии системы при том же положении молекулы, если бы кристалл был идеально полярный.

Аналогичным образом выражается и изменение энергии системы при хемосорбции атома.

Влияние на характер адсорбции ширины запрещенной зоны кристалла. Обсуждение этого вопроса начнем со случая хемосорбции молекулы. Рассмотрим выражение для энергии E_3 (6). Зависимость E_3 от z определяется в основном величиной I_{AM}. При химической связи, осуществляемой двумя s-электронами, их спины антипараллельны, т. е. обменный интеграл $I_{\text{AM}} < 0$ (поскольку обменные интегралы строятся при помощи функций Слетера, которые не имеют узлов, они знакопостоянны). Очевидно, E_3 увеличивается с умень-

шением z аналогично тому, как это имеет место в задаче о трех атомах водорода [9].

Проанализируем ход энергии системы E как функции z. Пользуясь 3), составим производную от энергии E по z:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{1}{2}\left\{\left[1 - \frac{E_2 - E_3}{\sqrt{(E_2 - E_3)^2 + 4P_{23}P_{32}}}\right]\frac{dE_2}{dz} + \left[1 + \frac{E_2 - E_3}{\sqrt{(E_2 - E_3)^2 + 4P_{23}P_{32}}}\right]\frac{dE_3}{dz}\right\}. \quad (7)$$

Здесь учтено справедливое для исследуемого случая равенство $\frac{d}{dz}(P_{23}P_{32}) = 0$. Имеем в виду, что по условию преимущественной гетерополярности кристалла $E_2 < E_3$.

Как уже упоминалось выше, $dE_2/d\varepsilon_0 > 0$. Так как с увеличением сродства поверхности кристалла к электрону $\varkappa$ энергия ε_0 убывает, то при этом убывает и энергия E_2. Поскольку, однако, если молекула не взаимодействует с кристаллом, изменение $\varkappa$ не влияет на энергию E_2, производная dE_2/dz положительна при не слишком малых z и тем больше, чем больше $\varkappa$. Производная dE_3/dz, как уже отмечалось, отрицательна. Заметим также, что с уменьшением коэффициент перед dE_2/dz в (7) возрастает, а перед dE_3/dz убывает.

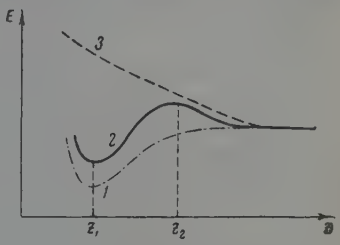


Рис. 2

Как следует из сказанного, возможны следующие три типа зависимости E от z (рис. 2).

1. Кривая $E(z)$ имеет только один минимум, лежащий при конечном z. Адсорбция энергетически выгодна и происходит без энергии активации. Такого типа адсорбция может происходить на кристаллах, близких к идеально полярным, или с большим сродством поверхности к электрону *.

2. Кривая $E(z)$ имеет один минимум при $z = \infty$ и другой при конечном z_1, между которыми при z_2 лежит максимум. Такой ход энергии может осуществляться, лишь если $|dE_3/dz| > |dE_2/dz|$, поскольку в (7) коэффициент перед dE_3/dz меньше коэффициента перед dE_2/dz. Так как с уменьшением z разность между этими коэффициентами увеличивается, то возможно, что при не слишком малых z $dE/dz < 0$, а при уменьшении z эта производная меняет знак. Это случай соответствует активированной хемосорбции без разрыва связи между атомами молекулы и возможен, если химическая связь в адсорбенте существенно отличается от идеально полярной. Как следует из (3), изменение E_3 вызывает тем большее изменение E, чем ближе E_3 к E_2. Это означает, что энергия активации $E(z_2) - E(\infty)$ тем больше, чем больше кристалл отличается от идеально полярного. Как известно, чем больше отклонение связи в кристалле от идеально полярной, тем у́же его запрещенная зона [10]. Следовательно, энергия активации при хемосорбции молекулы без разрыва связи между ее атомами тем больше, а энергия связи молекулы с кристаллом тем меньше, чем у́же поверхностная запрещенная зона кристалла.

Заметим, что существует очевидная корреляция между энергией активации хемосорбции и энергией связи. Разумеется, зависимость энергии связи от ширины запрещенной зоны в случае, когда адсорбция происходит без энергии активации, носит тот же характер.

Физически происхождение энергии активации хемосорбции связано в исследуемом случае с отталкиванием адсорбируемой молекулой электронов кристалла с центра адсорбции, в результате чего эффективный

* Мысль о возможности такого типа адсорбции была высказана Ф. Ф. Волькенштейном.

заряд центра адсорбции увеличивается. В этом можно убедиться при помощи соотношения [4].

3. Наконец, в случае кристаллов с большой степенью гомеополярности или с малым $\varkappa$ энергия с уменьшением z монотонно возрастает. Это значит, что хемосорбция молекулы без существенного ослабления или разрыва связи между ее атомами невозможна. Те же выводы следуют и из рассмотрения хемосорбции молекулы, когда ее ось перпендикулярна поверхности кристалла.

Иначе влияет неидеальная полярность кристалла на хемосорбцию атомов, если связь атома с кристаллом достаточно сильна. Связь атома с кристаллом, являющаяся суперпозицией одноэлектронной и двухэлектронной связи, тем прочнее, чем с бо́льшим весом входит в нее двухэлектронная связь. Но вес последней тем больше, чем больше кристалл отличается от идеально полярного, т. е. чем у́же его запрещенная зона. Нетрудно показать, что при хемосорбции атома эффективный заряд центра адсорбции уменьшается.

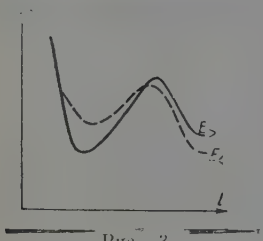


Рис. 3

Из полученных нами результатов следует зависимость энергии активации реакций на поверхности от ширины запрещенной зоны кристалла. Исследуем в качестве примера простейшую реакцию — диссоциацию адсорбированной молекулы. Рассмотрим кривую зависимости энергии E от l в случае, когда ось молекулы совпадает с направлением, вдоль которого расстояние между соседними катионами минимально (рис. 3). В области, где определяющим является взаимодействие молекулы с ионом (0,0), энергия $E_<$ молекулы, адсорбированной на кристалле с меньшей шириной запрещенной зоны, при заданном z выше энергии $E_>$ молекулы, адсорбированной на кристалле с большей шириной запрещенной зоны. Из (6) видно, что с увеличением l, E_3 уменьшается, а стало быть, уменьшается и $E_< - E_>$. В области больших l, где определяющим является взаимодействие атомов A и B, молекулы соответственно с ионами (—1, —1) и (1,1), а прямое взаимодействие между этими атомами мало, $E_>$ больше $E_<$. Как видно из рис. 3, чем у́же запрещенная зона, тем меньше энергия диссоциации адсорбированной на кристалле молекулы D.

Такого рода зависимость каталитических свойств от ширины запрещенной зоны обнаружена и на опыте. О. В. Крылов и С. З. Рогинский [11] исследовали каталитическую активность по отношению к дегидрированию изопропилового спирта бинарных соединений ZnO, ZnS, ZnSe и ZnTe. Обнаружено, что с уменьшением ширины запрещенной зоны каталитическая активность образцов резко возрастает. Аналогичные результаты получены и в работах [12, 13].

Влияние на характер хемосорбции поверхностных дефектов. Прежде всего из рассмотренного механизма хемосорбции следует зависимость теплоты адсорбции и энергии активации от заполнения поверхности. Если адсорбция молекулы происходит без разрыва связи между ее атомами, то, как обсуждалось выше, эффективный заряд центра адсорбции увеличивается, а следовательно, эффективные заряды ближайших к нему катионов уменьшаются (поскольку часть отрицательного заряда, ушедшая с центра адсорбции, перераспределяется между соседними с ним анионами и катионами). Так как вес трехэлектронной связи при адсорбции на этих катионах увеличился, адсорбция молекул без разрыва связи происходит на них с меньшей энергией связи и большей энергией активации.

При адсорбции атома эффективный заряд центра адсорбции уменьшается, а эффективные заряды ближайших к нему катионов увеличиваются, что приводит при адсорбции на них также к меньшей энергии связи.

Разумеется, сказанное выше не исключает влияние на теплоту адсорбции и энергии активации неоднородности поверхности и диполь-дипольного взаимодействия друг с другом адсорбированных частиц.

Как мы видели, характер хемосорбции определяется распределением на поверхности кристалла электронной плотности. На это распределение существенное влияние могут оказывать поверхностные дефекты решетки. Если в решетке имеется положительно заряженный дефект, например, примесный ион с зарядом, бóльшим заряда регулярного катиона, который он замещает, то можно показать, что эффективные заряды окружающих этот дефект ионов уменьшаются. В частности, $\sqrt{\Delta q}$ для ближайших к дефекту катионов увеличивается на несколько десятков процентов, причем это увеличение тем значительней, чем шире запрещенная зона кристалла. Ясно также, что электроны кристалла затягиваются на такой дефект более интенсивно, чем на регулярный катион.

Если заряд примесного иона, замещающего регулярный катион, меньше его заряда, то эффективные заряды соседних с ним катионов увеличиваются.

Отметим штрихом величины, взятые в области, где кристалл идеален. Поскольку разность $|\Delta q - (\Delta q')|$ спадает по мере увеличения расстояния от катиона до дефекта, свойства различных катионов как центров адсорбции непрерывно меняются от катиона к катиону и определяются расстояниями между ними и дефектами. Такая картина соответствует неоднородной поверхности по С. З. Рогинскому [14] с почти непрерывным распределением энергий связи и активации хемосорбции.

Из сказанного следует, что при наличии дефектов определенных типов адсорбция вблизи этих дефектов энергетически более выгодна, чем на идеальной поверхности. В частности, если адсорбируются одновалентные электроположительные атомы, то энергия их связи с поверхностью в области около замещающего катион примесного иона, если его заряд больше заряда регулярного катиона, превосходит энергию связи при адсорбции на идеальной поверхности. Это следует из увеличения вероятности пребывания электрона кристалла на близком к дефекту катионе (и на самом дефекте) по сравнению с регулярным катионом вдали от дефекта, т. е. из увеличения веса двухэлектронной связи. Напротив, энергия связи молекулы с кристаллом в этой области уменьшается, а энергия активации увеличивается по сравнению с идеальной поверхностью. Очевидно, ряд поверхностных реакций, например, диссоциация молекул, в этой области происходит с меньшей энергией активации, чем вдали от дефекта.

Если заряд примесного иона меньше заряда регулярного катиона, который он замещает, вблизи такого дефекта уменьшается энергия активации хемосорбции и повышается энергия связи молекулы с кристаллом, энергия же связи атома с кристаллом уменьшается.

Эти выводы находятся в соответствии с экспериментальными фактами. Так, известно [15], что введение в ZnO трехзарядных ионов Al и Ga повышает, а введение однозарядных ионов Li понижает скорость H — D обмена, причем лимитирующей стадией реакции является хемосорбция, которая происходит с разрывом связи между атомами молекул H_2 и D_2.

Добавление к катализаторам NiO и ZnO, Ga и Cr повышает, а добавление Li понижает энергию активации окисления CO [16]. Лимитирующей стадией этой реакции является адсорбция CO, происходящая без разрыва связи между атомами молекулы.

Заметим, что, согласно развитым в этой работе представлениям, дефекты вызывают повышение каталитической активности кристалла за счет перераспределения электронной плотности, лишь находясь в определенном электронном состоянии. Так, если дефектом является донор с малым радиусом орбиты электрона, то распределение электронной плотности по сравнению с областью, где кристалл идеален, существенно изменится лишь после ионизации донора. Тем самым в развитой теории существует

связь между каталитической активностью и электропроводностью в области примесной проводимости (наличие такой связи в области собственной проводимости вытекает из развитой теории автоматически). Экспериментальные подтверждения этой связи общеизвестны (см., например, обзор в [17]).

При помощи развитых здесь представлений может быть обосновано хорошо известное явление модифицирования катализаторов. Теоретическому истолкованию этого явления посвящены работы Ф. Ф. Волькенштейна [18], однако наш подход к проблеме принципиально иной. Мы ограничимся рассмотрением относительно простой гетерогенной реакции H—D обмена. Предположим, что кристалл легирован акцепторной примесью замещения, и что вблизи ионизованных примесных центров адсорбция молекул происходит без разрыва связи между ее атомами, но она обязательно диссоциирует при адсорбции на участках, где кристалл идеален. Наиболее энергетически выгодными являются следующие гетерогенные реакции обмена:

$$\mathrm{HL} + \mathrm{DL} = \mathrm{HDL}, \tag{8}$$

без энергии активации;

$$\mathrm{HL} + \mathrm{DL} = \mathrm{HD} \tag{9}$$

с энергией активации ε.

Здесь символом TL обозначена частица TL, адсорбированная на кристалле. По предположению, реакция (8) может происходить лишь вблизи ионизованных акцепторов, а реакция (9) — преимущественно вдали от них. Считается, что влияние каждого ионизованного дефекта чувствует α поверхностных узлов решетки (включая и сам дефект).

Число адсорбированных атомов пропорционально числу узлов решетки, не чувствующих дефектов, т. е. $G - \alpha P$ (G — полное число узлов поверхности, P — число поверхностных ионизованных акцепторов). Очевидно, скорость реакции (8)

$$v_1 = A_1 \alpha P (G - \alpha P)^2,$$

а скорость реакции (9)

$$v_2 = A_2 (G - \alpha P)^3.$$

Составляя производную

$$\frac{d}{dP}(v_1 + v_2) = \frac{d}{dP} v = \alpha (A_1 - 3A_2)(G - \alpha P)^2 - 2A_1 \alpha^2 P (G - \alpha P),$$

убеждаемся, что если $A_1 > 3A_2$, то при малых P, dv/dP положительна, а при больших P, dv/dP отрицательна, т. е. действительно имеет место модифицирование. Неравенство $A_1 > 3A_2$ выполняется, если достаточно велика энергия активации ε.

Физически происхождение явления модифицирования связано в исследуемом случае с конкуренцией двух факторов: с одной стороны, с увеличением концентрации примеси увеличивается число узлов решетки, на которых может происходить реакция (8), энергетически более выгодная, чем реакция (9). С другой стороны при этом уменьшается доля молекул, которые при адсорбции диссоциируют на атомы, а молекулы, адсорбированные без разрыва связи между их атомами, мало реакционноспособны.

В заключение выражаю свою признательность В. Л. Бонч-Бруевичу за советы и критические замечания по поводу результатов работы.

Выводы

Хемосорбция атомов может быть тем энергетически выгодней, а хемосорбция молекул без разрыва связи тем менее выгодной, чем у́же запрещенная зона кристалла. Скорости гетерогенных реакций связаны с шириной

запрещенной зоны. Поверхностные дефекты решетки вызывают изменение распределения плотности зарядов на поверхности, благодаря чему поверхность становится энергетически неоднородной. Обсуждено влияние примесей на характер хемосорбции. На основании развитых представлений может быть объяснено явление модифицирования катализаторов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
29.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 21, 1317, 1947.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 26, 1462, 1952.
3. Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 143, 1957.
4. De Boer, Advances in Catalysis, 8, 17, 1956.
5. К. Б. Толпыго, Доклад на физ. ф-те МГУ, 1958.
6. В. Л. Бонч-Бруевич, Ж. эксперим. и теор физ., 25, 417, 1951.
7. И. М. Лифшиц, Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 1017, 1076, 1947.
8. Э. Л. Нагаев, Доклад на I Межвузовском совещании по адсорбции и катализу, МГУ, 1958.
9. J. C. Slater, Phys. Rev., 38, 1109, 1931.
10. H. Welker, Physica, 20, 893, 1954.
11. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 118, 523, 1958.
12. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 3, 266, 1958.
13. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Ж. физ. химии, 33, 2555, 1959.
14. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднордных поверхностях. Изд-во АН СССР, 1948.
15. G. Parravano, M. Boudart, Advances in Catalysis, 7, 47, 1955.
16. G. M. Schwab, J. Block, Z. phys. Chem. (N. S.), 1, 42, 1954.
17. Ф. Ф. Волькенштейн, Полупроводники как катализаторы химических реакций, Ленинград, 1956.
18. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 25, 1244, 1951.

CHEMISORPTION ON NOT-QUITE-POLAR CRYSTALS

E. L. Nagaev (Moscow)

Summary

A theoretical study has been made of the chemisorption of hydrogen atoms and molecules on a not-quite-polar crystal. It has been shown that chemisorption without molecular dissociation may be of the activated type. A correlation exists between the activation energy of chemisorption and the dissociation energy of the adsorbed molecules, on one hand, and the forbidden gap width of the crystal on the other. The influence of surface impurities on these quantities has been discussed. An explanation has been proposed for the effect of modification of the catalyst.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

О ЗАВИСИМОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ КАТИОНОВ ОТ СООТНОШЕНИЯ ИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

В. И. Малкин

Изучение свойств и строения силикатных расплавов представляет существенный интерес для геохимии, химии силикатов и теории металлургических процессов.

Структура силикатных расплавов характеризуется наличием сложных кремнекислородных анионных комплексов, образующих каркас, в пустотах которого расположены катионы Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} и др. Внутри комплекса связь кремния с кислородом на 50% является ковалентной. Связи же кислорода с натрием, калием, кальцием, магнием и железом имеют преимущественно ионный характер. При этом степень ионности связи зависит от таких свойств катионов, как их заряд, радиус и строение электронной оболочки.

Одной из важных характеристик свойств расплавов является подвижность составляющих расплав частиц. Естественно, что Si и O, прочно связанные в комплексах, малоподвижны, в то время как наиболее подвижными частицами в силикатных расплавах являются катионы щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов. Это подтверждается измерениями чисел переноса ионов в бинарных силикатных расплавах [1—3]. Результаты этих измерений показывают, что электричество через расплавы переносится только катионами: число переноса катиона близко к единице.

Из измерений электропроводности в бинарных силикатных расплавах [4] следует, что ионы щелочных металлов обладают большей подвижностью, чем ионы щелочноземельных металлов, которые более прочно связаны с кислородом. Однако прочность связи не является единственным фактором, определяющим подвижность катионов. Другим важным фактором является «геометрический», связанный с необходимостью преодоления движущимися ионами сил отталкивания между электронными оболочками. Чем плотнее структура расплава и чем больше размер мигрирующего иона, тем меньше его подвижность. Таким образом, с увеличением радиуса катиона его подвижность может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от относительной роли этих двух факторов.

Поскольку с уменьшением содержания SiO_2 в расплаве структура разрыхляется, то роль фактора, обусловленного прочностью связи, должна возрастать. Это проявляется в увеличении электропроводности бинарных силикатных расплавов состава $MeO \cdot SiO_2$ с увеличением радиуса иона щелочноземельного металла, в то время как в более кислых расплавах имеются случаи уменьшения электропроводности с увеличением радиуса катиона [4].

В трехкомпонентных силикатных расплавах, содержащих два катиона, следует ожидать взаимного влияния катионов на подвижность друг друга. По этой причине относительная подвижность двух катионов в трехкомпонентном расплаве не может рассматриваться как отношение величин

подвижности этих катионов в соответствующих двухкомпонентных расплавах.

Взаимное влияние катионов на их подвижность может определяться как прочностью связи, так и геометрическим фактором. В первом случае такое влияние может быть обусловлено взаимной поляризацией кислорода катионами, результатом чего является изменение прочности связи каждого из двух катионов с кислородом. Во втором случае причиной взаимного влияния катионов на подвижность может явиться изменение плотности (степень разрыхленности) структуры в зависимости от сочетания различных катионов.

Интересно выяснить, в какой мере геометрический фактор оказывает влияние на характеристики относительной подвижности катионов в трехкомпонентных силикатных расплавах. С этой целью в настоящей работе проводилось измерение чисел переноса катионов в трехкомпонентных силикатных расплавах, отвечающих формулам $Me_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ и $Me_2O \cdot Me_2O \cdot 4SiO_2$, где концентрация SiO_2 соответствует составу дисиликата.

Сравнительно высокое содержание кремнезема в исследуемых расплавах обусловливает, как следует из вышеизложенного, заметную роль геометрического фактора.

Для того чтобы уменьшить влияние поляризационных явлений, определение относительной подвижности катионов проводилось только в таких расплавах, где оба катиона обладают электронной оболочкой благородного газа. В расплавах $Me_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ сопоставлялась подвижность ионов щелочных металлов с подвижностью ионов щелочноземельных металлов, а в расплавах $Me_2O \cdot Me_2O \cdot 4SiO_2$ сопоставлялись подвижности ионов щелочных металлов.

Экспериментальная часть

Для измерения чисел переноса использовалась ранее разработанная методика [5], основанная на определении малых изменений концентрации катиона в анолите при помощи радиоактивных изотопов. Опыты проводились в корундизовой ячейке при 1200°. Этим методом ранее были измерены числа переноса катионов в расплавах $Li_2O \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$ [6], $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$ [7], $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ [8], $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$ [9], $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$ [10], $K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ [11].

В настоящей работе измерялись числа переноса в расплавах $K_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Rb_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$.

Использовались радиоактивные изотопы Na^{24}, K^{42}, Rb^{86}, Cs^{134}, Ca^{45}, Sr^{89}, Ba^{140}.

Отсутствие подходящих для работы радиоизотопов Li и Mg не позволяет непосредственно измерить числа переноса ионов Li^+ и Mg^{2+}. Но поскольку измерениями чисел переноса в расплавах, содержащих два катиона, показано, что сумма чисел переноса катионов близка к единице [7—11], то в трехкомпонентных расплавах, содержащих катионы Li^+ и Mg^{2+}, можно ограничиться измерениями чисел переноса вторых катионов.

Числа переноса определялись по уравнению, соответствующему случаю трехкомпонентного силикатного расплава (два катиона) с унипольярной проводимостью [7]:

$$x_1 = \frac{\frac{p_1}{Э_1}\left[\frac{M}{k}\left(1 - \frac{I_{анол}}{I_{исх}}\right) + Э_2 + Э_0\right]}{1 - p_1 + \frac{p_1 Э_2}{Э_1}}, \qquad (1)$$

где x_1 — число переноса меченого катиона, p_1 — концентрация этого иона в расплаве до опыта в долях единицы, $Э_1$ — грамм-эквивалентный вес первого катиона, $Э_2$ — грамм-эквивалентный вес второго катиона, $Э_0$ — грамм-эквивалентный вес кислорода, $I_{исх}$ — исходная радиоактивность расплава, $I_{анол}$ — радиоактивность анолита после опыта, M — вес анолита в граммах после опыта, k — количество пропущенного электричества в фарадеях.

Результаты измерений чисел переноса (средние значения) в исследуемых расплавах, а также ранее полученные данные [6—11] приведены в таблице. Там же приводятся радиусы ионов по Полингу и их координационные числа [12].

Рассмотрим сначала результаты измерений в расплавах $Me_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$.

Расплав	Катион	Радиус катиона Å	Координационное число	Число переноса	Расплав	Катион	Радиус катиона Å	Координационное число	Число переноса
$Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0,95	6	0,90	$Li_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	Li^+	0,60	6	—
	Mg^{2+}	0,65	6	—		Sr^{2+}	1,13	8	0,21
$Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0,95	6	0,70	$Li_2O \cdot BaO \cdot 4SiO$	Li^+	0,60	6	—
	Ca^{2+}	0,99	6(8)	0,35		Ba^{2+}	1,35	8	0,14
$Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0,95	6	0,78	$Li_2O \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$	Li^+	0,60	6	—
	Sr^{2+}	1,13	8	0,19		Na^+	0,95	6	0,57
$Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0,95	6	0,87	$Li_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$	Li^+	0,60	6	—
	Ba^{2+}	1,35	8	0,11		K^+	1,33	8	0,56
$K_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$	K^+	1,33	8	1,02	$Li_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$	Li^+	0,60	6	—
	Mg^{2+}	0,65	6	—		Cs^+	1,69	12	0,68
$K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$	K^+	1,33	8	0,89	$Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$	Na^+	0,95	6	0,52
	Ca^{2+}	0,99	6(8)	0,10		K^+	1,33	8	0,50
$K_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	K^+	1,33	8	0,89	$Na_2O \cdot Rb_2O \cdot 4SiO_2$	Na^+	0,95	6	0,49
	Sr^{2+}	1,13	8	0,12		Rb^+	1,48	12	0,53
$K_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$	K^+	1,33	8	0,84	$Na_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$	Na^+	0,95	6	0,44
	Ba^{2+}	1,35	8	0,14		Cs^+	1,69	12	0,54
$LiO_2 \cdot CaO \cdot 4SiO_2$	Li^+	0,60	6	—	$K_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$	K^+	1,33	8	0,42
	Ca^{2+}	0,99	6(8)	0,40		Cs^+	1,69	12	0,60

На рис. 1 представлена зависимость чисел переноса ионов Na^+ и K^+ в расплавах $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO$ и $K_2O \cdot Meo \cdot 4SiO_2$ (где $MeO = MgO$, CaO, SrO, BaO) от радиуса иона щелочноземельного металла. Как следует из этого рисунка, число переноса иона Na^+ в расплавах $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ с увеличением радиуса иона щелочноземельного металла сначала падает, а затем возрастает.

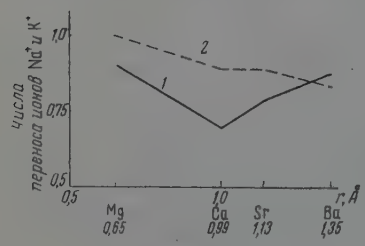


Рис. 1

Уменьшение числа переноса иона Na^+ в расплаве $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ по сравнению с расплавом $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ (кривая *1*) обусловлено тем, что ион Ca^{2+} значительно менее прочно связан с кислородом анионных комплексов, в то время как ион Mg^{2+}, обладая меньшим радиусом и большей силой поля, сильно поляризует кислород, и связь Mg — O является в значительной мере ковалентной. Это приводит к большей подвижности иона Ca^{2+} по сравнению с ионом Mg^{2+}. Однако при дальнейшем увеличении радиуса иона щелочноземельного металла наблюдается уменьшение их подвижности от Ca^{2+} к Sr^{2+} и далее к Ba^{2+}.

Это означает, что на участке $Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ в расплавах $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ главная роль принадлежит геометрическому фактору, связанному с силами отталкивания, вследствие чего движение катиона затрудняется с увеличением его радиуса, несмотря на параллельное уменьшение силы связи.

Иная картина наблюдается в расплавах $K_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ (кривая *2*), где увеличение радиуса иона щелочноземельного металла сопровождается небольшим монотонным падением числа переноса иона K^+.

Сопоставление зависимости чисел переноса ионов Na^+ и K^+ от радиуса иона щелочноземельного металла в этих расплавах показывает, что при переходе от расплавов, содержащих MgO, к расплавам, содержащим CaO, уменьшение прочности связи щелочноземельного иона с анионной сеткой приводит к снижению чисел переноса ионов Na^+ и K^+.

При дальнейшем увеличении радиуса иона щелочноземельного металла в расплавах $K_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ преобладающую роль продолжает играть фактор прочности связи (число переноса иона K^+, хотя и незначительно, но все же падает с ростом радиуса Me^{2+}); в расплавах же $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ важнейшим фактором становится геометрический (число переноса иона Na^+ возрастает с ростом радиуса Me^{2+}).

Такое различие характеристик относительной подвижности в этих двух группах расплавов связано с существенной разницей в роли сил отталкивания.

При анализе причин, обусловливающих различие роли геометрического фактора в двух группах расплавов, обращает на себя внимание следующее. В расплавах $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$ и $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$ координационные числа катионов различаются (координационное число иона Na^+ равно 6, а ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} равно 8), а в расплавах $K_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$ и $K_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$ координационные числа катионов K^+, Sr^{2+} и Ba^{2+} одинаковы.

Если расплав содержит два вида катионов, то с увеличением разницы в координационных числах этих катионов структура расплава уплотняется, что создает препятствие движению катионов тем большее при прочих равных условиях, чем больше их радиус. Об этом, в частности, свидетельствует уменьшение электропроводности в бинарных силикатных системах, содержащих один вид катионов, при добавлении третьего компонента, дающего второй вид катионов [13—15].

С этой точки зрения интересны результаты измерения коэффициентов линейного расширения стекол, содержащих два катиона [16]. Максимальному коэффициенту линейного расширения соответствует равенство координационных чисел двух катионов. Таким образом, расплавы $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ должны обладать более плотной структурой по сравнению с расплавами $K_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$, следствием чего и является различная роль сил отталкивания в этих двух группах расплавов.

В соответствии с изложенными представлениями следует ожидать в расплавах $Li_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ уменьшения подвижности иона щелочноземельного металла с увеличением его радиуса на участке от Ca^{2+} до Ba^{2+}. Действительно, координационное число ионов Li^+ и Na^+ одинаково. Это означает, что роль геометрического фактора в расплавах $Li_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ должна быть примерно такой же, как и в расплавах $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$, где число переноса иона щелочноземельного металла падает от Ca^{2+} к Sr^{2+} и Ba^{2+}.

Поскольку связь Li — O прочнее связи Na — O, можно ожидать, что число переноса иона щелочноземельного металла в расплаве $Li_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ будет больше числа переноса в соответствующем расплаве $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$.

Как следует из данных таблицы, эти предположения подтверждаются результатами измерения чисел переноса ионов Me^{2+} в расплавах $Li_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$.

Таким образом, можно констатировать, что в трехкомпонентных силикатных расплавах с увеличением разницы в величинах координационных чисел катионов возрастает роль геометрического фактора, обусловливающего относительное уменьшение подвижности большего из двух катионов расплава.

Установленная закономерность, которую для краткости назовем правилом различия координационных чисел катионов, может быть привлечена и для объяснения результатов измерений чисел переноса в трехкомпонент-

ных силикатных расплавах, содержащих по два катиона щелочных металлов (расплавы $Me_2O \cdot Me_2O \cdot 4SiO_2$).

Как следует из данных таблицы, с увеличением радиуса число переноса иона щелочного металла растет, но не монотонно. Большей разнице в радиусах двух катионов не всегда соответствует бо́льшая разница в числах переноса.

Если учесть, что координационные числа ионов Li^+ и Na^+ равны 6, иона K^+ — 8, а ионов Rb^+ и Cs^+ — 12, то полученные результаты могут быть схематически представлены кривой, изображенной на рис. 2. Каждая из ветвей этой кривой соответствует определенному координационному числу. В пределах одной ветви относительная подвижность возрастает с увеличением радиуса (расплав $Li_2O \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$).

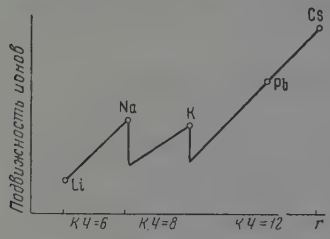


Рис. 2

Если с увеличением радиуса большего из двух катионов осуществляется переход в область с бо́льшим координационным числом, то возрастает роль геометрического фактора, следствием чего является относительное уменьшение подвижности большего из катионов (переход от расплава $Li_2O \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$ к расплаву $Li_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$).

При увеличении радиуса большего из двух катионов, так же как и при уменьшении радиуса меньшего из двух катионов, в пределах одной ветви кривой решающая роль принадлежит фактору прочности связи, и поэтому наблюдается увеличение разности чисел переноса двух катионов. (Переход от расплава $Na_2O \cdot Rb_2O \cdot 4SiO_2$ к расплаву $Na_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$ и от расплава $Na_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$ к расплаву $Li_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$.)

Если же с увеличением размера меньшего из двух катионов осуществляется переход в область с бо́льшим координационным числом, то вследствие уменьшения разницы координационных чисел катионов уменьшается роль геометрического фактора, что приводит к увеличению отношения подвижности большего катиона к подвижности меньшего катиона. (Переход от расплава $Na_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$ к расплаву $K_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$.)

Таким образом, характеристики относительной подвижности катионов в трехкомпонетных силикатных расплавах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов, тесно связаны с правилом «различия координационных чисел катионов», учитывающим изменение роли геометрического фактора при попарном сочетании различных катионов.

Выводы

1. При помощи радиоизотопов измерены числа переноса катионов в расплавах: $K_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Rb_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$.

2. Результаты этих измерений в сочетании с ранее полученными данными по измерению чисел переноса катионов в расплавах $Li_2O \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_3$ и $K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ свидетельствуют о том, что относительная подвижность катионов в этих расплавах определяется двумя основными факторами: прочностью связи катион — кислород и «геометрическим», обусловленным силами отталкивания. Относительная роль каждого из этих 2-х факторов в отдельных расплавах связана с найденным правилом «различия координацпонных чисел катионов», согласно которому с увеличением разницы в величинах координационных чисел

катионов возрастает роль геометрического фактора, обусловливающего относительное уменьшение подвижности большего из двух катионов расплава.

Институт металловедения
и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступила
30.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. I. O'. M. Bockris, J. A. Kitchener, A. E. Davies, Trans. Faraday Soc., 48, 536, 1952.
2. О. А. Есин, А. К. Кирьянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 12, 28, 1955.
3. В. И. Малкин, Л. А. Шварцман, «Проблемы металловедения и физики металлов», Шестой сборник трудов, Металлургиздат, 1959.
4. I. O'. M. Bockris, J. A. Kitchener, J. Ignatovicz, J. W. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75, 1952.
5. В. И. Малкин, Л. А. Шварцман, Докл. АН СССР, 102, 961, 1955.
6. В. И. Малкин, В. В. Покидышев, Ж. неорган. химии, 3, 2219, 1958.
7. В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Л. А. Шварцман. Ж. физ. химии, 31, 2485, 1957.
8. В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, А. А. Шварцман, Докл. АН СССР, 106, 491, 1956.
9. В. И. Малкин, В. В. Покидышев, Ж. неорган. химии, 4, 2645, 1959.
10. В. И. Малкин, В. В. Покидышев, Ж. физ. химии, 33, 805, 1959.
11. В. И. Малкин, Ж. физ. химии, 32, 838, 1958.
12. S. Block, E. Levin, J. Amer. Ceram. Soc., 40, 113, 1957.
13. S. W. Strauss, J. Res. Nat. Bur. Standards, 56, 183, 1956.
14. B. Lengyel, Z. Boksay, Z. phys. Chem., 204, 90, 1955.
15. О. В. Мазурин, Е. С. Борисовский, Ж. техн. физ., 27, 275, 1957.
16. K. Kuhne, Silikattechnik, 7, 451, 1956.

DEPENDENCE OF THE RELATIVE MOBILITIES OF CATIONS ON THEIR COORDINATE NUMBER RATIOS IN SILICATE MELTS

V. I. Malkin (Moscow)

Summary

The transference numbers of cations in three component silicate melts, each containing two cations possessing electronic shells of noble gases, have been determined by measuring small changes in concentration of the cations in the anolyte with the aid of a radioactive isotope method. The results of determination of the cation transference numbers of the melts: $K_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $K_2OBaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Rb_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$, and $K_2O \cdot Cs_2O \cdot 4SiO_2$ as well as earlier data on the melts: $Li_2O \cdot Na_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, and $K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ indicate that there is a mutual influence of the cations on their mobilities. Two main antagonistic factors determine the mobility of the cation: the strength of the cation — oxygen bond, increasing the mobility with increase in radius of the cation, and the «geometric» factor lowering the mobility with increase in radius». The cationic coordinate numbers difference rule» has been established, with which is associated the relative part played by each of the two factors in the particular melt.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ С ТВЕРДЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

I. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ЦЕПИ $Ag \mid AgBr$ (тв) $\mid Br_2$, C

Л. Д. Юшина, С. Ф. Пальгуев и С. В. Карпачев

Чистый твердый бромид серебра, как известно, является ионным проводником, причем подвижными практически являются только ионы серебра [1]. Однако в атмосфере паров брома, за счет растворения брома в твердом бромиде серебра, электропроводность последнего возрастает при комнатной температуре примерно раз в десять [2]. Очевидно, в данном случае имеет место возникновение электронной проводимости. Так как появление электронной проводимости обусловлено растворением брома в твердом бромиде серебра, т. е. имеются все основания предполагать, что эта проводимость имеет дырочный характер. По мере повышения температуры доля электронной прводимости постепенно падает и при температуре около 200° составляет около 17% [3].

В свете изложенных свойств бромида серебра нам представлялось интересным исследовать температурную зависимость электродвижущей силы цепи $Ag \mid AgBr$(тв) $\mid Br_2 \mid C$.

Нам известна только одна работа по этому поводу [4], в которой, к сожалению, измерения проведены в сравнительно узком температурном интервале от 203 до 407°. Кроме того, в этой работе были получены плохо воспроизводимые результаты.

Поэтому нами были проведены измерения электродвижущей силы указанной цепи более тщательно и в широком температурном интервале: от комнатной температуры до 421°.

Экспериментальная часть

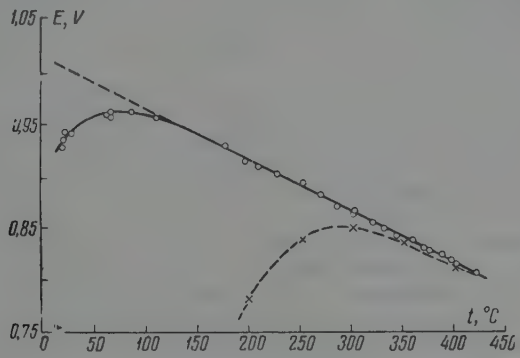
Бромистое серебро готовили из азотнокислого серебра квалификации «ч. д. а.». Для этой цели к раствору азотнокислого серебра добавляли раствор рассчитанного количества чистого бромистого калия. Выпавший осадок бромида серебра отфильтровывали на стеклянном фильтре и после многократного промывания сушили в темноте при 100° (2 часа), а затем при 250° в течение 3 час.

Нами был испытан ряд конструкций электролитической ячейки и бромного электрода. Приводим описание конструкции, позволившей получить наиболее надежные данные.

Электролитическая ячейка изготовлялась из стекла и представляла собой U-образную трубку, в одно колено которой, служившее собственно ячейкой, проводился и отводился на уровне электролита газообразный бром. Это колено было герметически закрыто стеклянной пробкой на шлифе. В пробирку впаивалась платиновая проволока, при помощи которой осуществлялся контакт с бромным электродом. Бромным электродом служил небольшой стержень из спектрально чистого угля. Электролит был в форме цилиндра (высотой 5—10 *мм* и диаметром 8 *мм*), спрессованного из бромида серебра. С одного торца цилиндра был впрессован угольный стержень, а с другого — серебряная проволока, конец которой выходил наружу через капиллярное колено U-образной трубки. От места перегиба капилляра вплоть до электролита серебряная проволока запрессовывалась порошкообразным бромидом серебра для уменьшения ее взаимодействия с бромом. Эта защита была достаточно эффективной и позволяла проводить длительные измерения без существенного разрушения серебряной проволоки.

Для измерений был взят бром квалификации «ч. д. а.». Для его подачи на бромный электрод и последующей конденсации имелось два резервуара, которые попеременно служили то испарителем, то приемником. Каждый резервуар был теплоизолирован и снабжен двумя нагревательными обмотками. При помощи верхней обмотки пары брома подогревались до температуры, близкой к температуре ячейки. Бромопроводы, находящиеся вне печи, были также теплоизолированы. Это не позволяло охлаждаться поступающему в ячейку брому и обеспечивало конденсацию брома только в самом приемнике, но не в бромопроводе. Для того чтобы давление газообразного брома было равно атмосферному, приемник через кран сообщался с атмосферой.

При температурах ячейки ниже 60° испарители не подогревали. Поскольку их температура при этом была комнатной, то парциальное давление паров брома в при-



Температурная зависимость цепи Ag |AgBr(тв) Br_2,C: *1* — данные настоящей работы; *2* — данные, рассчитанные на основании работы [3]

боре составляло величину, определяемую этой температурой. Ее брали по литературным данным [5]. Полученные при этом давления паров брома значения э. д. с. нашей цепи пересчитывали на давление брома в 1 *атм*.

Ячейка помещалась в печь с термостатом, в качестве которого служил блок из жаропрочной стали. Температуру печи регулировали терморегулятором типа МРЩПр-54 и контролировали при помощи платино-платинородиевой термопары; э. д. с. термопары измеряли потенциометром типа ПП. Во время измерений температура оставалась постоянной в пределах $\pm$ 0,7°.

Измерения э. д. с. ячейки производили высокоомным потенциометром типа ППТВ-1 с гальванометром типа М-91/А в качестве нуль-инструмента. Точность этих измерений была $\pm$0,1 mV выше 110° и около $\pm$ 1,0 mV при более низких температурах.

Время установления потенциала бромного электрода для совершенно нового угольного стержня было порядка 3—4 час. При многократном использовании одного и того же стержня — не более часа.

Измеренные величины э. д. с. ячейки включали в себя термоэлектродвижущую силу пары платина — серебро. В значения э. д. с. цепи Ag | AgBr(тв) | Br_2 C, приводимые ниже, внесена поправка на эту величину [6]. Заметим, что эта поправка была невелика и составляла от 0,6 mV при 100° до 4,5 mV при 400°.

Результаты измерений э. д. с. цепи Ag | AgBr(тв) | Br_2C при различных температурах представлены на рисунке.

Обсуждение результатов

В интервале температур от 110 до 421° экспериментальные точки хорошо укладываются на прямой, отвечающей эмпирическому уравнению, выведенному по способу наименьших квадратов:

$$E = (1{,}1518 - 0{,}493 \cdot 10^{-3}\, T) \pm 0{,}0017\ \mathrm{V}. \qquad (1)$$

При температурах ниже 110° экспериментальные точки не укладываются на прямую.

Согласно [7] э. д. с. нашей ячейки, но с жидким бромидом серебра, при температуре плавления (434°) составляет 0,8056 V. Для этой же температуры по уравнению (1) получается 0,8033 V.

Удовлетворительное совпадение этих двух величин подтверждает правильность наших измерений, а также говорит о том, что в твердом бромиде серебра, во всяком случае при повышенных температурах, э. д. с. отвечает чисто ионному характеру проводимости.

Термодинамические расчеты, основанные на данных А. Ф. Капустинского и других [8, 9], дают при 25° для интересующей нас э. д. с. величину 0,9904 V. Величина э. д. с., рассчитанная по уравнению (1), составляет при 25° 1,0049 V. Расхождение между приведенными величинами составляет всего 1,5% и лежит в пределах точности термодинамических расчетов.

Эти данные говорят о том, что в интервале температур 420—100° измеряемая нами э. д. с. ведет себя так, как если бы электронная проводимость в бромиде серебра практически полностью отсутствовала. Заметим, что термодинамические расчеты при более высоких температурах нами не проводились из-за отсутствия надежных данных по теплоемкостям и их температурной зависимости.

При 25° измеренная нами величина э. д. с. составляла 0,944 V, в то время как термодинамическое значение ее равно 0,9904 V. Таким образом, при 25° измеренное значение э. д. с. примерно на 3,6% ниже термодинамического значения. Однако это снижение представляется весьма незначительным, если учесть, что при этой температуре, как уже указывалось выше, электронная проводимость твердого бромида серебра, находящегося в парах брома, с парциальным давлением около 170 *мм* рт. ст. составляет не менее 90% общей проводимости бромида серебра. В связи с изложенными фактами возникла необходимость проверить, носит ли электронный характер электропроводность твердого бромида серебра, обусловленная растворением в нем брома. Для этого мы измерили числа переноса ионов в твердом бромиде серебра в атмосфере брома при комнатной температуре и при 93°. Измерения проводились в атмосфере паров брома, насыщенных при 20°, т. е. давление паров брома было постоянным и составляло 168 *мм* рт. ст.

Измерения велись в приборе, аналогичном описанному выше. В данном случае брали три пластинки электролита. Их пришлифовывали друг к другу и зажимали между угольными электродами при помощи специального приспособления.

Сила тока электролиза была при 20° 0,5—1,2 mA и при 93°—1,0—5,0 mA. В ходе электролиза сила тока падала, и приходилось повышать напряжение, чтобы поддерживать ее неизменной. Кроме того, в отдельные моменты наблюдались как бы толчки тока.

Так как в твердом бромиде серебра подвижными ионами являются только ионы серебра [1], то при электролизе с бромными электродами на 1 *F* пропущенного количества электричества в катодной таблетке должен возникнуть один эквивалент бромистого серебра, а в анодной таблетке — такое же количество бромистого серебра должно исчезнуть. При этом предполагается, что на аноде мы имеем выделение брома, а на катоде — его электролитическое растворение. Если на катоде наряду с растворением брома имеет место, в какой-то степени, катодное выделение серебра, то это не должно внести заметных изменений, так как выделившееся серебро, вступив в химическую реакцию с бромом, превратится в бромид серебра, за счет чего изменение катодной таблетки сохранится тем же самым.

В любом случае изменение веса анодной таблетки, при числе переноса катиона, равном единице, должно быть то, которое выше указывалось. Однако изменение веса анодной таблетки было существенно меньшим. Числа переноса иона серебра, определенные из целой серии экспериментов, по изменению в весе катодной и анодной таблеток лежали в интер-

валах от 0,03 до 0,05 для 20 и от 0,06 до 0,11 для 93°. Вес третьей (средней) таблетки оставался неизменным. Проведенные нами для контроля измерения в отсутствие брома с серебряными электродами дали убыль в весе анода и прибыль в весе катода, соответствующие числу переноса катиона, равному единице. Катод взвешивался вместе с катодной пластинкой электролита. Веса анодной и средней пластинок при этом оставались неизменными.

Таким образом следует считать, что растворение брома в твердом бромиде серебра вызывает появление именно электронной проводимости. Если это так, то согласно работам [3, 10], э. д. с. нашей ячейки должна бы меняться с температурой так, как показано на рисунке (нижняя пунктирная кривая), фактически же этого нет.

Возникает вопрос о том, как объяснить нечувствительность э. д. с. нашей ячейки к появлению электронной проводимости в бромиде серебра за счет растворения в нем брома. Для этого воспользуемся выражением э. д. с. электрохимической цепи, $E = E_0(1-t_e)$, электролит которой обладает в какой-то степени электронной проводимостью. Указанные соотношения были получены в работе [10] из микроскопического рассмотрения диффузии отдельных частиц внутри твердого электролита.

Эти соотношения можно также получить, используя методы термодинамики необратимых процессов. Использование методов термодинамики необратимых процессов позволяет более простым путем получить интересующие нас зависимости. Кроме того, здесь обеспечивается, независимо от сложности изучаемой системы, всегда стандартный подход к решению задачи. В связи с этим нам кажется целесообразным кратко привести здесь вывод интересующих нас соотношений при помощи методов термодинамики необратимых процессов, тем более что в литературе мы не встречали работ, в которых бы эти методы использовались для подобной цели.

Как уже указывалась выше, электронную проводимость, возникающую в связи с растворением брома в твердом бромиде серебра, следует считать дырочного характера, т. е. можно представить себе, что эта проводимость обусловлена движением в электрическом поле положительно заряженных дырок. В твердом бромиде серебра, естественно, будет иметь место градиент концентрации растворенного брома, а следовательно, и градиент концентрации дырок. Поэтому внутри твердого бромида серебра должен существовать градиент электрического потенциала.

Таким образом, в твердом бромиде серебра мы будем иметь дело со следующими частицами: ионы серебра, ионы брома, положительно заряженные дырки.

Рассмотрим диффузионные потоки указанных частиц, а также поток электричества и введем обозначения: I_{Ag^+} — поток ионов серебра, I_{Br^-} — поток ионов брома, I_0 — поток дырок, I — поток электричества. Используя методы термодинамики необратимых процессов, напишем феноменологические уравнения для указанных потоков:

$$\left.\begin{aligned} I_{Ag^+} &= -L_{11}\,\mathrm{grand}\,\mu_{Ag^+} - L_{12}\,\mathrm{grad}\,\mu_{Br^-} - L_{13}\,\mathrm{grad}\,\mu_0 - L_{14}\,\mathrm{grad}\,\psi,\\ I_{Br^-} &= -L_{21}\,\mathrm{grad}\,\mu_{Ag^+} - L_{22}\,\mathrm{grad}\,\mu_{Br^-} - L_{23}\,\mathrm{grad}\,\mu_0 - L_{24}\,\mathrm{grad}\,\psi,\\ I_0 &= -L_{31}\,\mathrm{grad}\,\mu_{Ag^+} - L_{32}\,\mathrm{grad}\,\mu_{Br^-} - L_{33}\,\mathrm{grad}\,\mu_0 - L_{34}\,\mathrm{grad}\,\psi,\\ I &= -L_{41}\,\mathrm{grad}\,\mu_{Ag^+} - L_{42}\,\mathrm{grad}\,\mu_{Br^-} - L_{43}\,\mathrm{grad}\,\mu_0 - L_{44}\,\mathrm{grad}\,\psi. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

В уравнениях (2) grad ψ — градиент электрического потенциала внутри бромида серебра. Потоки I_{Ag^+}, I_{Br^-} и I_0 — выражаются в грамм-эквивалентах на квадратный сантиметр, а поток электричества в кулонах на квадратный сантиметр.

В уравнениях (2) через L с соответствующими индексами обозначены коэффициенты Онзагера, в отношении которых, как известно, справедливы уравнения $L_{ik} = L_{ki}$.

Если I — поток электричества в кулонах через квадратный сантиметр, то коэффициент L_{44} будет не что иное, как удельная электропроводность твердого бромида серебра.

Для коэффициентов L_{14}, L_{24} и L_{34} из подобных соображений можно получить следующие выражения:

$$L_{14} = L_{41} = \frac{t_{Ag^+}\varkappa}{F}; \quad L_{24} = L_{42} = \frac{t_{Br^-}\varkappa}{F}; \quad L_{34} = L_{43} = \frac{t_0\varkappa}{F}. \tag{3}$$

Здесь через t с соответствующим индексом обозначены числа переноса.

В условиях стационарности, очевидно, $I = 0$. В соответствии с этим, подставив в последнее из уравнений (2) вместо коэффициентов Онзагера их значения из (3) и перейдя к дифференциальной форме записи, получим

$$Fd\psi = -t_{Ag^+}d\mu_{Ag^+} - t_0 d\mu_0.$$

Член, отвечающий ионам брома, выпал из-за того, что ионы брома в твердом бромиде серебра практически неподвижны. Член, содержащий дифференциал химического потенциала ионов серебра, также можно опустить. В первом приближении можно пренебречь влиянием растворенного брома на химический потенциал ионов серебра, благодаря чему химический потенциал ионов серебра может считаться постоянным по всей толщине твердого электролита.

В соответствии с этим будем иметь

$$Fd\psi = -t_0 d\mu_0. \tag{4}$$

Концентрацию дырок в каждом сечении электролита можно считать пропорциональной концентрации растворенного брома в этом сечении. Считая растворы брома и дырок в твердом бромиде серебра идеальными, будем иметь $d\mu_0 = d\mu_{Br}$, где μ_{Br} — химический потенциал растворенного брома. В связи с этим

$$Fd\psi = -t_0 d\mu_{Br}. \tag{5}$$

Для э. д. с. E интересующей нас ячейки термодинамика дает следующее выражение:

$$EF = -\mu_{Br} - \mu_{Ag} + \mu_{AgBr} + F(\psi^{Ag} - \psi^{Br}). \tag{6}$$

Здесь μ_{Br} — потенциал атомарного брома в парах брома, окружающих бромный электрод; μ_{Ag} — химический потенциал металлического серебра; μ_{AgBr} — химический потенциал бромида серебра, который предполагается постоянным вдоль толщины электролита; ψ^{Ag} и ψ^{Br} — электрические потенциалы в твердом электролите соответственно у серебряного и бромного электродов.

Из уравнения (5) получаем

$$F(\psi^{Ag} - \psi^{Br}) = -\int_{Br}^{Ag} t_0 d\mu_{Br} = -\bar{t}_0(\mu_{Br}^{Ag} - \mu_{Br}^{Br}). \tag{7}$$

В уравнении (7) μ_{Br}^{Ag} и μ_{Br}^{Br} — химические потенциалы атомарного брома, растворенного в кристалле, соответственно около ее серебряного и бромного электродов, $\bar{t}_0$ — среднее значение числа переноса дырок.

Исходя из равновесия около серебряного электрода $Ag + Br \rightleftarrows AgBr$ для μ_{Br}^{Ag}, можно написать следующее выражение:

$$\mu_{Br}^{Ag} = \mu_{AgBr} - \mu_{Ag}.$$

С учетом изложенного уравнение (6) можно переписать следующим образом

$$EF = (1 - \bar{t}_0)(-\mu_{Br} - \mu_{Ag} + \mu_{AgBr}). \tag{8}$$

Если проводимость чисто ионная, то $t_0 = 0$, и в этом случае мы будем иметь

$$E_0F = -\mu_{Br} - \mu_{Ag} + \mu_{AgBr}, \tag{9}$$

где E_0 — электродвижущая сила, подсчитываемая термодинамически в условиях наличия чисто ионной проводимости. Из (8) и (9) получаем

$$\frac{E}{E_0} = (1 - \bar{t}_0). \tag{10}$$

Это выражение совпадает с выражением, полученным в работе [10], хотя в ней рассматривается не дырочная, а электронная проводимость, факт, не меняющий в рассматриваемом случае конечного выражения. Заметим, что наш расчет произведен в условиях тех же приближений, что и в работе [11].

Среднее значение числа переноса дырок определится следующим образом

$$t_0 = \frac{\int\limits_{Br}^{Ag} t_0 d\mu_{Br}}{\mu_{Br}^{Ag} - \mu_{Br}^{Br}}; \tag{11}$$

t_0 — можно считать пропорциональным концентрации атомарного брома, растворенного в бромиде серебра

$$t_0 = kc_{Br}.$$

Очевидно, $\mu_{Br} = \mu_{Br}^{\circ} + RT\ln c_{Br}$ и, следовательно,

$$d\mu_{Br} = \frac{RT}{c_{Br}} dc_{Br}.$$

В соответствии с этим будем иметь

$$t_0 = \frac{k(c_{Br}^{Br} - c_{Br}^{Ag})}{\ln \frac{c_{Br}^{Br}}{c_{Br}^{Ag}}}.$$

Величина c_{Br}^{Ag} определяется равновесием $Ag + Br \rightleftarrows AgBr$ и, как легко видеть, будет очень мала по сравнению с c_{Br}^{Br} (концентрация растворенного брома непосредственно около бромного электрода). Поэтому в числителе величиной c_{Br}^{Ag} можно пренебречь, и мы получаем

$$t_0 = \frac{t_0'}{\ln \frac{c_{Br}^{Br}}{c_{Br}^{Ag}}}, \tag{12}$$

где t_0 — число переноса дырок в бромиде серебра, насыщенном бромом при давлении брома 170 *мм* рт. ст. Очевидно, $c_{Br}^{Br} \gg c_{Br}^{Ag}$.

В связи с этим логарифм в правой части уравнения (12) будет большой величиной, а вследствие этого среднее число переноса $\bar{t}_0$ будет малой величиной. Поэтому отношение E/E_0 может быть близким к единице.

В интервале температур от комнатной до 100° величина $\bar{t}$ имеет некоторое значение. Возможно, это происходит потому, что при низких температурах за счет замедления реакции взаимодействия брома с серебром концентрация c_{Br}^{Ag} становится существенно выше своего равновесного значения.

Таким образом, в тех случаях, когда твердая соль, насыщенная металлоидом, обладает практически только электронной проводимостью, на измерениях э. д. с. это обстоятельство может не отразиться из-за очень малой концентрации около металлического электрода растворенного в твердой соли металлоида. Очевидно, подобные же соотношения могут иметь место и в случае растворения в твердой соли металла.

Выводы

1. Исследована температурная зависимость э. д. с. цепи Ag | AgBr(тв) | Br_2, C в интервале температур от комнатной до 421°.

В интервале от 110 до 421° значения э. д. с. отвечают случаю чисто ионной проводимости, хотя в условиях измерений электролит находился в атмосфере брома. При более низких температурах значения э. д. с. отличаются от термодинамических лишь на весьма незначительную величину.

2. Измерены числа переноса в твердом бромиде серебра, насыщенном бромом, при парциальном давлении паров брома в газовой фазе около 170 *мм* рт. ст. при 20 и 93°. Полученные значения чисел переноса указывают на то, что увеличение электропроводности твердого бромида серебра в этих условиях обусловлено возникновением электронной проводимости.

3. Наблюдаемая на опыте нечувствительность э. д. с. ячейки Ag | AgBr(тв) | Br_2, C к электронной проводимости твердого бромида серебра, вызванной растворением в нем брома, объяснена очень малой концентрацией растворенного брома около серебряного электрода.

Появление в твердом электролите значительной электронной проводимости за счет растворения в нем металлоида или металла практически не будет сказываться на величине э. д. с. цепи в тех случаях, когда концентрация металла или металлоида, растворенного в твердом электролите, будет ничтожно мала около одного из электродов.

Институт электрохимии
Свердловск

Поступила
30.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Tubandt, Handb. d. Experim. phys. B. 12, T. 1, I, S. 402, 1932.
2. G. W. Luckey, W. West, J. Chem. Phys., 24, 879, 1956.
3. C. Wagner, Z. phys. Chem., 32, 447, 1936.
4. H. Reinhold, Z. anorgan. allgem. Chem., 171, 181, 1928.
5. Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufgabe. System-Nummer 7. Brom. S. 74, 1931.
6. Справочник химика. Госхимиздат, Л.— М., т. 1, стр. 42, 1952.
7. E. J. Salstrom, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4650, 1930.
8. А. Ф. Капустинский, Э. В. Брицке и др., «Термические константы неорганических веществ», М.— Л., 1949.
9. D. L. Hildebrand, W. R. Kramer, R. A. Mc Donald, D. R. Still, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4129, 1958.
10. C. Wagner, Z. phys. Chem., 21, 25, 1933.

STUDIES OF ELECTROCHEMICAL CELLS WITH SOLID ELECTROLYTES.

I. THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTROMOTIVE FORCE OF THE CELL Ag | AgBr(s) | Br_2, C

L. D. Yushina, *S. F. Pal'guev* and *S. V. Karpachev* (*Sverdlovsk*)

Summary

The temperature dependence of the E. M. F. of the cell Ag|AgBr(s)| Br_2, C has been investigated from room temperature to 421° C. and the transference numbers in pure AgBr and in an atmosphere of Br_2 vapors have been determined. The results indicate that the conductivity which appears in AgBr when Br_2 is dissolved in the latter is of an electronic character. Despite this fact, however, the E. M. F's. are close to the thermodynamic values. This phenomenon has been explained on the basis of the theory of semiconductor salts by taking into account the low concentration of Br_2 near the silver electrode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЯ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

А. И. Фаличева и Р. И. Цыфанова

Поведение никеля и его сплавов в азотной кислоте исследовалось многими авторами [1—6], однако указанные работы посвящены изучению растворения никеля без наложения поляризующего тока.

Анодное растворение никеля полнее изучено в серной кислоте [7, 8].

В настоящей работе поставлена цель изучить влияние различных факторов (концентрации кислоты, анодной плотности тока, температуры) на скорость растворения никеля и на накопление солей аммония в электролите.

Экспериментальная часть

Для изучения скорости растворения никеля в азотной кислоте был использован никель марки Н-0 и химически чистая азотная кислота.

Изучение растворения никеля осуществлялось в стеклянном приборе (рис. 1), где катодное и анодное пространство разделены стеклянными диафрагмами. В качестве катодов использовалась платина. Поверхность катодов и анодов во всех опытах сохранялась постоянной. Анодная поверхность была равной 4 *см*², катодная поверхность (два катода) составляла 12 *см*². Объем раствора во всех опытах сохранялся постоянным (100 *мл*). Температура поддерживалась постоянной при помощи термостата. Скорость растворения никеля определялась весовым методом и контролировалась аналитически.

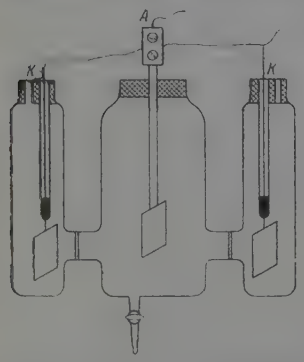


Рис. 1. Прибор для исследования скорости растворения Ni в HNO_3

Для снятия поляризационных кривых использовалась обычная компенсационная установка со стрелочным гальванометром как нуль-инструментом, чувствительностью $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ А, и катодный вольтметр с ламповым усилителем ЛЛПУ-1, милливольтметр М-82. Для достижения плавности регулирования тока реостат включался в измерительную цепь потенциометрически. Поляризующий ток измерялся прецизионным многошкальным миллиамперметром М-104.

Прибор для снятия поляризационных кривых использовался тот же, что и при изучении скорости растворения никеля. Для предохранения электролита от загрязнения анодное пространство герметически закрывалось. Анод для снятия поляризационных кривых изготовлялся из никеля марки Н-0.

Перед снятием поляризационных кривых поверхность анода механически зачищалась и обезжиривалась. Катоды были изготовлены из гладкой платины. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена зависимость скорости растворения никеля в азотной кислоте различной концентрации от анодной плотности тока.

Из рис. 2 можно видеть, что повышение плотности тока приводит к увеличению скорости растворения Ni-анода в азотной кислоте всех исследуемых концентраций.

В менее концентрированных растворах кривые (*1*, *2*) идут более полого, в более концентрированных растворах кривые (*3*, *4*) круто поднимаются вверх. Так, в 3.18 *N* азотной кислоте при 22° повышение плотности тока от

25 до 750 mA/*см*² приводит к увеличению скорости растворения в 5,5 раза, а 8,7 *N* HNO_3 в 15 раз.

Увеличение скорости растворения никеля в азотной кислоте с ростом анодной плотности тока вполне закономерно, так как анодные процессы

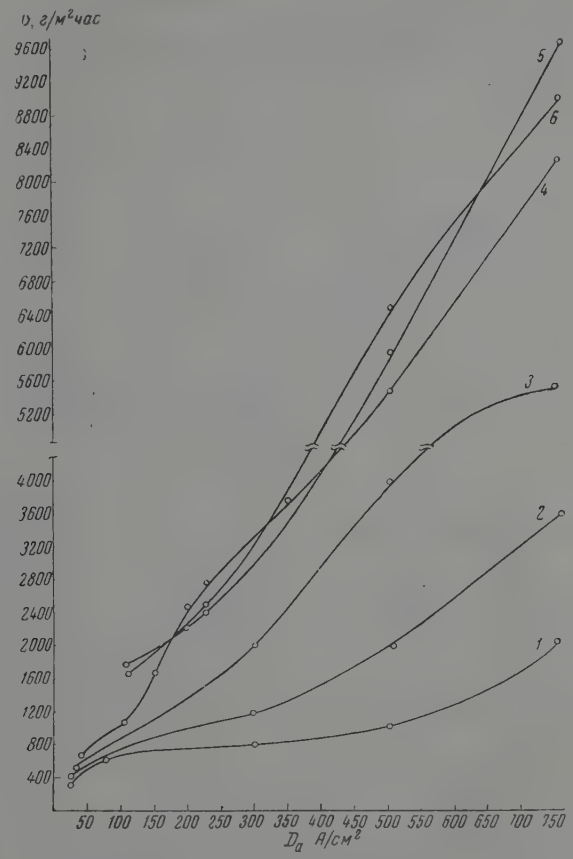


Рис. 2. Влияние анодной плотности тока на скорость растворения никеля в HNO_3: *1*—3,18 *N* HNO_3, 22°; *2*—3,78 *N* HNO_3, 22°; *3*—6,36 *N* HNO_3, 22°; *4*— 8,7 *N* HNO_3, 22°; *5*—8,7 *N* HNO_3, 40°; *6*—8,7 *N*, HNO_3, 60°

ускоряются при сдвиге потенциала в положительную сторону согласно уравнению [9]:

$$I = ke^{\alpha n E_a F/RT},$$

где k — константа скорости анодной реакции; E_a — потенциал анода; α — коэффициент; n — число электронов, освобождающихся при переходе ион-атома металла в раствор; R, T, F — обычно принятые обозначения.

Из рис. 2 также следует, что в области относительно низких плотностей тока (до 50 mA/*см*²) влияние концентрации азотной кислоты на скорость растворения никеля сравнительно невелико.

Резкое расхождение кривых намечается с анодной плотности тока, равной 150 mA/*см*². Так при D_a = 750 mA/*см*² (кривые *1*, *4*) в 3,18 *N* HNO_3

скорость растворения никеля равна 2111 *г/м² час*, то в 8,7 *N* азотной кислоте скорость растворения возрастает до 8867 *г/м² час*. Очевидно, такой характер изменения скорости растворения никеля в азотной кислоте в зависимости от плотности тока и концентрации объясняется более длительным сохранением пассивного состояния поверхности в менее концентрированных растворах (рис. 2, кривые *1*, *2*).

Как следует из рассмотрения поляризационных кривых (рис. 3), снятых в 3,18 и 3,78 *N* азотной кислоте, именно в области низких плотностей тока (15—25 mA/*см*²) имеет место пассивирование никелевого анода, скорость растворения незначительно возрастает при довольно значительном увеличении анодной плотности тока (от 50 до 700 mA/*см*²).

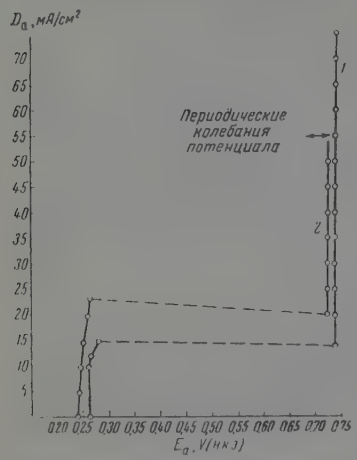


Рис. 3. Кривые анодный потенциал плотность тока при 22°: *1*—3,78 *N* HNO_3; *2* —3,18 *N* HNO_3

Резкий подъем тока при потенциале 0,744 V обусловлен выделением на аноде кислорода. В 3,18 и 3,78 *N* растворах HNO_3 с момента бурного выделения кислорода на аноде раствор приобретает фиолетовую окраску, которая с увеличением времени электролиза становится все более интенсивной. Фиолетовую окраску раствора удавалось сохранять только в процессе электролиза, с выключением тока раствор быстро приобретал обычную зеленую окраску, характерную для ионов двухвалентного никеля.

Добавлением в электролит персульфата аммония удавалось сохранить фиолетовую окраску некоторое время и в отсутствие тока. Очевидно, фиолетовая окраска (смесь зеленого с розовым) обусловлена присутствием в растворе HNO_3 ионов трехвалентного никеля, которые окрашены в розовый цвет [10].

На рис. 4 представлена зависимость скорости растворения никеля от концентрации азотной кислоты в отсутствие тока.

Из сравнения скоростей растворения никеля при анодной поляризации и в отсутствие тока следует, что скорость растворения никеля в азотной кислоте под током при сохранении постоянных концентраций и температуры резко возрастает, так как при 500 mA/*см*² скорость анодного растворения никеля в 45—55 раз больше, чем отсутствие тока, а при D_a = =750 mA/*см*² в 75—80 раз.

На рис. 5 представлена зависимость скорости анодного растворения никеля от температуры. Как следует из кривых *1*, *2*, *3*, влияние температуры на скорость растворения никеля более значительно в 3,18 и 3,78 *N* азотной кислоте и сравнительно невелико при концентрации ее, равной 8,7 *N*: кривая скорость растворения — температура в этом растворе имеет максимум.

Скорость растворения металла в кислоте должна возрастать при повышении температуры, что нами и наблюдалось (рис. 5, кривые *1*—*4*). Однако при растворении металлов в кислотах-окислителях возможна более сложная зависимость скорости растворения металла от температуры.

Повышение температуры, с одной стороны, как фактор кинетический, увеличивает скорость растворения металла; с другой стороны, это изменяет характер пассивной пленки, что может привести к снижению скорости растворения никеля в азотной кислоте (рис. 5, кривая *5*).

В таблице представлены результаты исследования влияния концен-

трации азотной кислоты, анодной плотности тока и температуры на накопление в электролите нитрата аммония.

Из таблицы следует, что при постоянной концентрации азотной кислоты увеличение анодной плотности тока приводит к увеличению азотнокислого аммония в растворе.

Влияние концентраций азотной кислоты, анодной плотности тока и температуры на образование нитрата аммония

c_{HNO_3}, N	D_a, А/см²	t, °C	$c_{Ni(NO_3)_2}$, г/л·час	$c_{NH_4NO_3}$, г/л·час
3,18	500	22	109,2	3,298
	750	22	36,3	4,048
	500	40	64,56	4,14
3,78	500	22	43,04	0,072
	750	50	240,0	0,864
6,38	5	22	2,57	0,138
	500	22	279,76	0,576
	500	40	398,4	0,432
8,7	500	22	430,4	0,288
	750	22	945,6	0,870
	750	40	146,7	0,43

Увеличение концентрации азотной кислоты приводит к резкому снижению азотнокислого аммония в растворе.

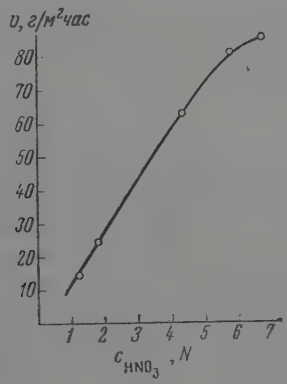


Рис. 4

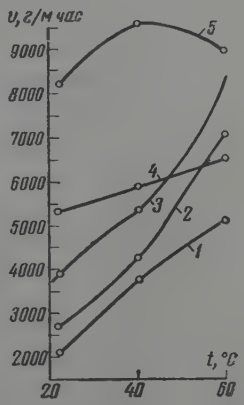


Рис. 5

Рис. 4. Влияние концентрации HNO_3 на растворимость никеля без тока при 22°

Рис. 5. Влияние температуры на скорость растворения Ni в HNO_3: *1*—3,18 *N* HNO_3, D_a =500 mA/см²; *2*—3,18 *N* HNO_3, D_a= 750 mA/см²; *3* — 3,78 *N* HNO_3, D_a =500 mA/см²; *4*—8,7 *N* HNO_3, D_a=500 mA/см²; *5* — 8,7 *N* HNO_3, D_a = 750 mA/см²

При увеличении температуры в 3,18 и 3,78 *N* азотной кислоте и постоянной плотности тока концентрация азотнокислого аммония в растворе растет, в более концентрированных растворах (6,36 и 8,7 *N*) уменьшается.

Выводы

1. Максимальная скорость растворения никеля достигается в 8,17 *N* азотной кислоте при 40° и D_a = 750 А/см².

2. При постоянной концентрации азотной кислоты увеличение температуры и анодной плотности тока увеличивает содержание азотнокислого

аммония. Увеличения концентрации азотной кислоты (до 0,34; 8,7 N) приводит к уменьшению содержания NH_4NO_3.

3. Поляризационные кривые в 3,17 и 3,78 N азотной кислоте состоят из двух ветвей: первой ветви соответствует процесс ионизации Ni^0 до Ni^{2+}, на второй ветви (после спада тока и скачка потенциала) имеет место выделение кислорода и образования ионов никеля более высокой валентности, очевидно, Ni^{3+}.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова. Свердловск

Поступила
1.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Krulla, Chem. Ztg, 54, 429, 1126, 1930.
2. W. Rohn, Z. Metallkunde, 18, 387, 1927.
3. B. C. Baneye, N. R. Dhra, Chem. Zbl., 3, 593, 1922.
4. E. S. Hedges, J. Chem. Soc., 4, 382, 1937.
5. W. A. Hollis, J. Chem. Soc., 2, 818, 1904.
6. G. Trumpler, W. Soxen, Helv. chim. acta, 35, 1304, 1952; 36, 1630, 1953.
7. G. Trumpler, W. Soxen, Helv. chim. acta, 39, 1733, 1956.
8. E. Muller, K. Schwabe, Z. Elecktrochem., 36, 16, 30, 1953.
9. Б. Н. Эршлер, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1943.
10. Б. Н. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1954.

ANODIC SOLUTION RATE OF NICKEL IN NITRIC ACID

A. I. Falicheva and *R. I. Tsyfanova* *(Sverdlovsk)*

Summary

The effect of nitric acid concentration, anodic current density and temperature on the rate of solution of nickel in nitric acid has been investigated. Maximum solution rate has been found to take place in 8.17 N nitric acid at 40° C and $d_A = 750$ a/cm². The influence of the above factors on the amount of ammonium salts formed during the anodic solution of nickel in nitric acid has been ascertained. Polarization curves have been obtained during the solution process. It has been found that the polarization curves for 3.17 and 3.78 N nitric acid consist of two branches, the first corresponding to ionization of Ni^0 to Ni^{2+} and the second (following a current drop and potential jump) to oxygen evolution and the formation of higher valency nickel ions, evidently Ni^{3+}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ JO_3^--АНИОНА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. И. Зыков

При исследовании кинетики восстановления бромат-аниона был установлен ряд интересных явлений. К числу последних можно отнести, например, зависимость скорости процесса от величины эффективного радиуса катиона индифферентного электролита [1], наличие отрицательных температурных коэффициентов скорости реакции и зависимость их от природы, концентрации и зарядности катионов фона [2], сильное тормозящее действие поверхностноактивных органических катионов типа R_4N^+ [3], существование скачков десорбции [4] и другие.

Анион JO_3^- является электрохимическим аналогом бромат-аниона. В этой связи представлялось весьма интересным сопоставить экспериментальные данные по влиянию специфически адсорбирующихся органических катионов на кинетику восстановления BrO_3^- и JO_3^-, которые для последнего в литературе отсутствуют. Особенно большой интерес представляло исследование влияния указанных катионов на скорость восстановления йодат-иона на фоне La^{3+}; в этих условиях разряд JO^-_3 начинается при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой, что дает возможность проследить поведение системы при переходе через точку нулевого заряда.

Экспериментальная часть

Работа выполнена на полярографической установке с визуальным отсчетом по методике, описанной ранее [1], с капилляром круглого сечения. Характеристики электрода: скорость вытекания ртути при высоте ртутного столба 300 *мм*, $m = 1{,}96$ *мг/сек*; период капания, измеренный в 1,0 *М* KCl при 25°C $\varphi = -0{,}46$ и давлении $h = 300$ *мм* рт. ст., $\tau = 3{,}1$ сек. Потенциал ртутной капли измерялся относительно н. к. э. В качестве индифферентного электролита использовались растворы KCl, LiCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$ и $LaCl_3$, в качестве добавок поверхностноактивных катионов — растворы $(C_2H_5)_4NBr$ и $(C_4H_9)_4NBr$.

Результаты опытов по исследованию влияния добавок катиона тетрабутиламмония на восстановление JO_3^- на фоне KCl представлены поляризационными кривыми на рис. 1*. Для идентификации условий концентрация индифферентного электролита во всех случаях выбиралась с таким расчетом, чтобы ионная сила растворов была одинаковой, равной 0,5. Из приведенного графика следует, что прибавление к раствору возрастающих количеств катиона $(C_4H_9)_4N^+$ сопровождается заметным сдвигом волны JO_3^- в сторону более отрицательных потенциалов.

---

* Данные по влиянию тетрабутиламмония на восстановление JO_3^- на фоне двузарядных катионов мы не приводим, так как, помимо аналогичных с однозарядным фоном явлений, здесь наблюдаются и другие эффекты, изучить которые мы не имели возможности, в частности заметное снижение $i_{пр}$ по мере возрастания концентрации $(C_4H_9)_4N^+$.

Величина $\Delta\varphi_{1/2} = \varphi^0_{1/2} - \varphi_{1/2\text{доб}}$, где $\varphi_{1/2}$ и $\varphi_{1/2\text{доб}}$ — значения $\varphi_{1/2}$ JO_3^- соответственно в отсутствие и в присутствии катиона $(C_4H_9)_4N^+$, с увеличением концентрации тетрабутиламмония возрастает; однако рост ее, как это видно из данных рис. 2, при сравнительно более высоких концентрациях добавки сильно замедляется. Величина $\Delta\varphi_{1/2}$ при одинаковой концентрации $(C_4H_9)_4N^+$, очевидно, может характеризовать степень торможения процесса в зависимости от состава раствора. Как следует из данных рис. 2, в случае двузарядного катиона фона тормозящее действие тетрабутиламмония заметно больше, нежели в присутствии однозарядного катиона.

Замена тетрабутиламмония на тетраэтиламмоний не вносит качественных изменений, однако с количественной стороны описанные эффекты заметно ослаблены.

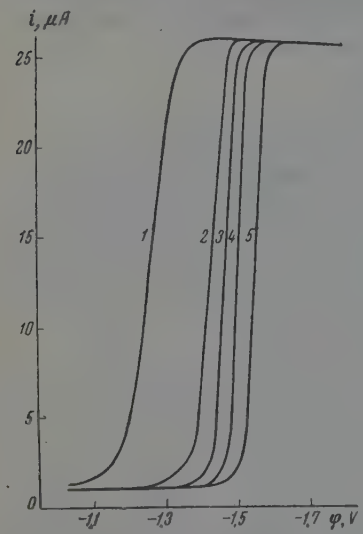


Рис. 1

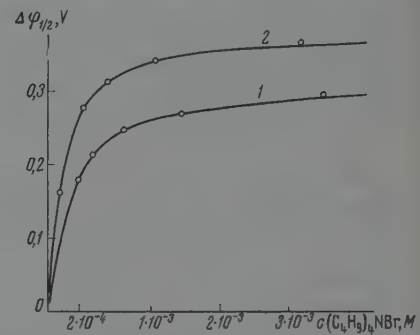


Рис. 2

Рис. 1. Влияние добавок $(C_4H_9)_4NBr$ на восстановление JO_3^- на фоне 0,5 KCl. Состав раствора: *1* — 0,5*M* KCl + 1,05·10⁻³ *M* KJO_3; *2* — то же + 1,95·10⁻⁴; *3* — то же + + 3,9·10⁻⁴; *4* — то же + 1,56·10⁻³; *5* — то же + 5,26·10⁻³ $(C_4H_9)_4NBr$

Рис. 2. График зависимости величины сдвига $\varphi_{1/2}$ JO_3^- от концентрации добавки $(C_4H_9)_4N^+$ при восстановлении йодат-аниона на фоне: *1* — KCl и *2* — $BaCl_2$

Существенный интерес представляют результаты, полученные при исследовании влияния добавок $(C_4H_9)_4N^+$ на восстановление JO_3^- на фоне $LaCl_3$, представленные серией поляризационных кривых на рис. 3. В отсутствие тетрабутиламмония волна JO_3^- начинается обычным в этих условиях скачком силы тока (кривая *2*) с выходом на отчетливо выраженную площадку предельного тока, диффузионного по природе. Прибавление к раствору катиона тетрабутиламмония вызывает ряд эффектов. Первые порции добавки $(C_4H_9)_4N^+$ до концентрации порядка $7 \cdot 10^{-5}$ *M* в довольно широкой области потенциалов (от —0,36 до —1,1 V) снижают $i_{пр}$, а также величину скачка тока (кривые *3—6*). Последующее увеличение концентрации тетрабутиламмония сопровождается дальнейшим уменьшением скачка вплоть до его исчезновения (кривая *9*) и появлением минимума на поляризационной кривой (кривая *7*). По мере возрастания концентрации добавки $(C_4H_9)_4N^+$ глубина провала в минимуме и его ширина увеличивается, а высота предшествующего минимуму горба снижается (кривые *8—14*). При концентрации тетрабутиламмония $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ *M* величина силы тока в минимуме становится равной практически нулю (кривая *13*); исчезновение горба относится к концентрации порядка $8 \cdot 10^{-4}$ *M*,

после чего поляризационная кривая приобретает вид обычной полярографической волны, сдвигающейся в отрицательную сторону при дальнейшем увеличении концентрации $(C_4H_9)_4N^+$ по асимптотическому закону.

Следующей характерной особенностью восстановления JO_3^-, когда минимум уже появился, является наличие задержки роста тока с потенциалом или даже некоторого его падения (кривая *11*) в сравнительно узкой области потенциалов на второй восходящей ветви поляризационной кривой (после минимального значения тока). При концентрации тетрабутиламмония порядка $6 \cdot 10^{-4}$ *M* указанная задержка исчезает.

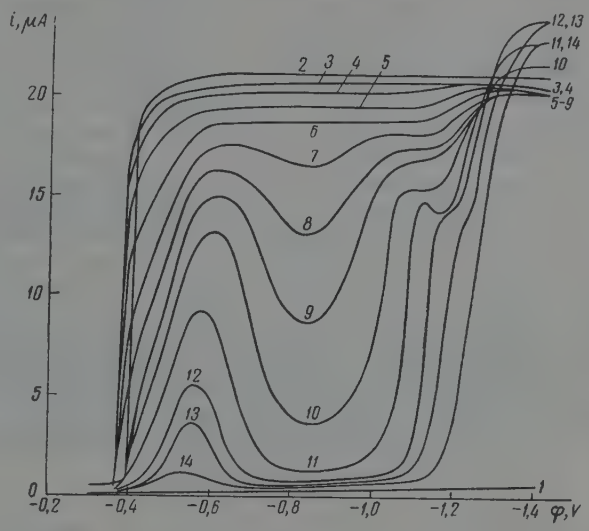


Рис. 3. Влияние добавок $(C_4H_9)_4NBr$ на восстановление JO_3^- на фоне 0,1 *M* $LaCl_3$. Состав раствора: *1* — 0,1 *M* $LaCl_3$ (фон); *2* —0,1 *M* $LaCl_3$ + $1{,}0 \cdot 10^{-3}$*M* KJO_3; *3* —то же + $1{,}12 \cdot 10^{-5}$; *4* — то же+$3{,}33 \cdot 10^{-5}$; *5* — то же + $5{,}52 \cdot 10^{-5}$; *6* — то же + $7{,}70 \cdot 10^{-5}$; *7* — то же + $9{,}80 \cdot 10^{-5}$; *8* — то же + $1{,}19 \cdot 10^{-4}$; *9* — то же + $1{,}40 \cdot 10^{-4}$; *10* — то же + $1{,}80 \cdot 10^{-4}$; *11* — то же + $2{,}50 \cdot 10^{-4}$; *12* — то же + $3{,}44 \cdot 10^{-4}$; *13* — то же + $4{,}32 \cdot 10^{-4}$; *14* —то же + $6{,}70 \cdot 10^{-4}$ *M* $(C_4H_9)_4$ NBr

На рис. 4 в качестве иллюстрации приведены данные по изучению влияния добавок одно- и двузарядных катионов на волны JO_3^- в условиях, когда на поляризационной кривой отчетливо развиты все характерные элементы (горб, минимум и задержка). Данные этого рисунка показывают, что прибавление катионов щелочных и щелочноземельных металлов в больших количествах не только не устраняет указанные своеобразные эффекты, но в известной степени подчеркивает их: горб становится более острым, а седловина минимума — значительно более широкой. Что касается задержки, то она заметно сглаживается. Увеличение концентрации $LaCl_3$ от 0,1 до 0,154*M* в присутствии $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ *M* $(C_4H_9)_4N^+$ сопровождается лишь небольшим (на 2 μ A) снижением высоты горба и его заострением; восходящие ветви минимума при этом практически совпадают.

Нами исследовалось также влияние температуры на скорость реакции при потенциалах минимума и составах раствора, соответствующих практически нулевому значению силы тока в минимуме. Полученные результаты приведены на рис. 5 в увеличенном масштабе по оси тока. Как видно из рис. 5, увеличение температуры от 20 до 50° практически не отражается на скорости процесса в области потенциалов спада тока (нисходящая ветвь

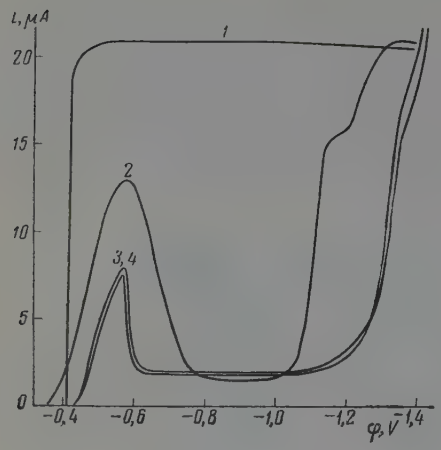


Рис. 4

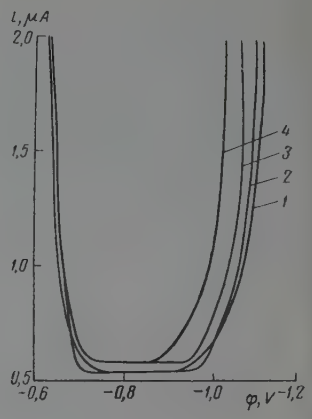


Рис. 5

Рис. 4. Влияние добавок KCl и $BaCl_2$ на восстановление JO_3^- на фоне 0,1; *M* $LaCl_3$ в присутствии $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ *M* $(C_4H_9)_4NBr$. Состав раствора: *1*—0,1*M* $LaCl_3$ + $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ *M* KJO_3; *2*—то же + $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ *M* $(C_4H_9)_4NBr$; *3*—0,1 *M* $LaCl_3$ + $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ *M* KJO_3 + $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ *M* $(C_4H_9)_4NBr$ + 3,4 *M* KCl; *4* — то же + 0,24 *M* $BaCl_2$

Рис. 5. Влияние температуры на восстановление JO_3^- в минимуме поляризационной кривой. Состав раствора: 0,1*M* $LaCl_3$ + $1{,}31 \cdot 10^{-3}$ *M* KJO_3 + $3{,}06 \cdot 10^{-4}$ *M* $(C_4H_9)_4NBr$; *1* — 20°; *2* — 30°; *3* — 40°; *4* — 50°C

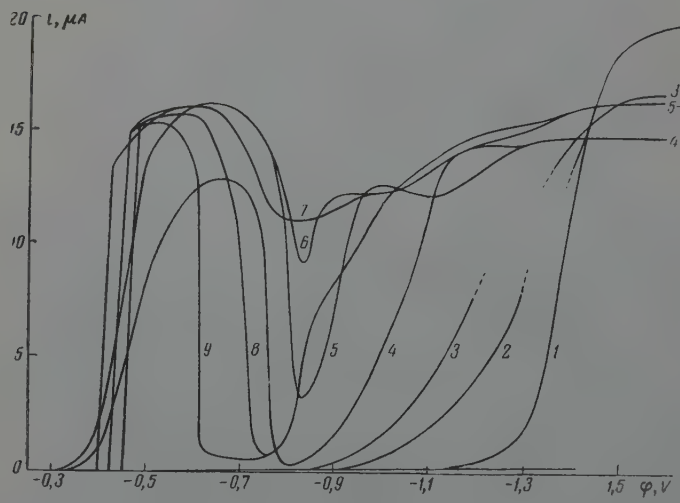


Рис. 6. Влияние добавок LaCl на восстановление JO_3^- на фоне 0,1 *M* $(C_2H_5)_4NBr$. Состав раствора: *1* — 0,1 *M* $(C_2H_5)_4NBr$ + $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M* KJO_3; *2* — то же + $1{,}66 \cdot 10^{-4}$; *3* — то же + $3{,}33 \cdot 10^{-4}$; *4* — то же + $6{,}66 \cdot 10^{-4}$; *5* — то же + $3{,}0 \cdot 10^{-3}$; *6* — то же + $9{,}3 \cdot 10^{-3}$; *7* — то же + $2{,}73 \cdot 10^{-2}$; *8* — то же + $5{,}93 \cdot 10^{-2}$; *9* — то же + $1{,}17 \cdot 10^{-1}$ *M* $LaCl_3$

поляризационной кривой) и седловины минимума; некоторый разброс точек на этих участках объясняется, по-видимому, погрешностями опыта. Напротив, сила тока при данном потенциале на участке восходящей ветви минимума заметно возрастает с увеличением температуры. Последнее, таким образом, является ответственным за суммарный эффект температурного влияния, выражающийся в сужении минимума.

Если к раствору $LaCl_3$, содержащему JO_3^- (кривая *2*, рис. 3), вместо тетрабутиламмония прибавлять тетраэтиламмоний, то вплоть до концентрации последнего $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ *M* поляризационная кривая не претерпевает каких-либо изменений. Однако при значительно более высоких концентрациях $(C_2H_5)_4N^+$, как это видно из данных рис. 6, наблюдаются аналогичные вышеописанным явления. Представленные на рис. 6 результаты получены при несколько ином экспериментальном оформлении, а именно: при прибавлении возрастающих количеств La^{3+} к раствору 0,1 *M* $(C_2H_5)_4N^+$, содержащему JO_3^--анион. Наряду с повторением (с качественной стороны) наиболее характерных явлений, при замене $(C_4H_9)_4N^+$ на $(C_2H_5)_4N^+$ обнаруживаются и другие интересные явления. К числу последних относится, прежде всего, существенная зависимость глубины минимума от концентрации лантана (кривые *5—7*). При $c_{La^{3+}} \approx 2{,}7 \cdot 10^{-2}$ *M* острый минимум, характерный для этого случая, исчезает (кривая *7*), а при более высоких концентрациях лантана появляется вновь глубокий минимум (кривые *8*, *9*), причем с ростом концентрации $LaCl_3$ нисходящая ветвь кривой сдвигается в положительную сторону, вследствие чего охватываемая минимумом область потенциалов заметно увеличивается.

Появление минимумов на поляризационных кривых имеет место также при восстановлении $PtCl_4^{2-}$ на фоне однозарядных неорганических катионов в присутствии добавок тетрабутиламмония [5].

Обсуждение результатов

При объяснении описанных выше явлений, наблюдающихся при восстановлении JO_3^-, на фоне катионов различной зарядности в присутствии специфически адсорбирующихся органических катионов $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$, нам кажется правильным исходить из тех же предпосылок, которые были положены в основу при исследовании электровосстановления BrO_3^--аниона [1—4]. Согласно указанным представлениям, в двойном электрическом слое существует подвижное равновесие между адсорбированными на поверхности катода катионами M^{z+} и восстанавливаемыми анионами JO_3^-:

$$xM^{z+} + yJO_3^- \rightleftarrows [M_x \ldots (JO_3)y]^{(zx-y)+}, \tag{1}$$

с константой равновесия в неявной форме:

$$K = \frac{C^x_{M^{z+}} \cdot C^y_{JO_3^-}}{C_{[M_x \ldots (JO_3)_y]^{(zx-y)}}} = \frac{f(T)\, f'(r)}{f''(z)} \tag{2}$$

(где T — температура раствора, а r и z — соответственно эффективный радиус и зарядность катиона индифферентного электролита), ведущее к образованию ионных пар; при этом принимается, что в реакции участвуют именно те анионы JO_3^-, которые входят в состав указанных образований. Любое изменение в системе (состава раствора, его концентрации, температуры и т. д.), сопровождающееся сдвигом равновесия (1) влево или увеличением его константы (2), будет приводить к уменьшению поверхностной концентрации реагирующих частиц и, значит, к уменьшению

скорости процесса при данном потенциале, т. е. к торможению реакции. Напротив, сдвиг равновесия (1) вправо или уменьшение K будет увеличивать концентрацию ионных пар и, следовательно, облегчать процесс.

Используем выражения (1) и (2) для качественной оценки эффектов, которые должны наблюдаться при переходе от K^+ к Ba^{2+} и $(C_2H_5)_4N^+$, а также при прибавлении к растворам первых двух катионов поверхностноактивных катионов $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$, обозначив через r_K, r_{Ba} и $r_{(C_2H_5)_4N^+}$ соответственно радиус гидратированного катиона K^+, Ba^{2+} и $(C_2H_5)_4N^+$, а через z_K, z_{Ba} и $z_{(C_2H_5)N^+}$ — их зарядность. По данным [6] значения r_K, и r_{Ba}, равные соответственно 1,40 и 1,24 Å, не сильно отличаются друг от друга, тогда как $z_{Ba} = 2z_K$. Таким образом, в соответствии с выражениями (1) и (2), можно ожидать, что замена K^+ на Ba^{2+} будет сопровождаться сдвигом волны JO_3^- в положительную сторону. Напротив, при переходе от K^+ к $(C_2H_5)_4N^+$, согласно указанным уравнениям, нужно ожидать сдвига $\varphi_{1/2}$ JO_3^- в отрицательную сторону, поскольку $r(C_2H_5)_4N = 4{,}0$ Å $= 2{,}8\, r_K$ [7]. Опыт полностью подтверждает эти предсказания: величины $\varphi_{1/2}JO_3^-$ на фоне K^+, Ba^{2+} и $(C_2H_5)_4N^+$ соответственно равны — 1,25; —0,94 и — 1,4V.

Выражения (1) и (2) позволяют также объяснить тормозящее влияние добавок органических катионов R_4N^+ при восстановлении JO_3^- на фоне катионов щелочных и щелочноземельных металлов. При прибавлении к раствору катиона R_4N^+ последний, специфически адсорбируясь на поверхности катода, вытесняет из двойного слоя неорганические катионы, что приводит к сдвигу равновесия (1) влево и, таким образом, к торможению процесса. С увеличением в растворе концентрации катионов R_4N^+ торможение процесса благодаря дальнейшему сдвигу равновесия (1) влево, очевидно, должно усиливаться (кривые *2—5* рис. 1). Однако по мере заполнения поверхности катода адсорбированными органическими катионами рост величины сдвига $\Delta\varphi_{1/2}$ с повышением концентрации добавок R_4N^+ должен уменьшаться, а $\Delta\varphi_{1/2}$ — стремиться в пределе к некоторой постоянной величине. Данные рис. 2, следовательно, свидетельствуют об адсорбционной природе тормозящего влияния катионов R_4N^+.

Рассмотренное представление не является единственным при трактовке механизма торможения процессов восстановления анионов типа XO_3^-, специфически адсорбирующимися органическими катионами с большим радиусом. Указанное торможение, на что впервые обратил внимание А. Н. Фрумкин [8, 9], может быть также объяснено, если учесть изменение локального ψ_1-потенциала в точке, где находится центр разряжающегося аниона при адсорбции органического катиона. Несмотря на сдвиг среднего ψ-потенциала в положительную сторону при адсорбции, например, $(C_2H_5)_4N^+$, возможен сдвиг локального ψ_1-потенциала в отрицательную сторону, что должно вызывать торможение процесса.

На основании кинетических данных нельзя сделать окончательного заключения относительно причин, вызывающих ослабление тормозящего действия данного органического катиона при уменьшении зарядности неорганического катиона M^{z+} (рис. 2). Возможно, что указанное явление обусловливается зависимостью от величины z состава ионных пар. Можно представить, что суммарный заряд ионной пары не зависит от зарядности входящего в ее состав катиона M^{z+}. При таком допущении при величине суммарного заряда, равной, например, нулю, число анионов, входящее в состав ионной пары, в ряду $M^+ — M^{2+} — M^{3+}$ будет равно соответственно 1, 2 и 3; ясно, что при одинаковом уменьшении концентрации ионных пар, вызываемом адсорбцией катиона R_4N^+, снижение концентрации анионов в двойном слое в указанном ряду будет возрастать. Возможно также, что причиной упомянутой зависимости $\Delta\varphi_{1/2}$ от зарядности неорганического катиона фона является соответствующая зави-

симость от последней степени вытеснения с поверхности электрода органическим катионом R_4N^+ катиона M^{z+}.

Явления, наблюдаемые при восстановлении JO_3^- на фоне La^{3+} в присутствии добавок органических катионов, можно попытаться объяснить следующим образом. Восстановление йодат-аниона на фоне лантана начинается при потенциалах, при которых адсорбция органических катионов, если не отсутствует, то по крайней мере, сильно ослаблена, так что при малых концентрациях, например, $(C_4H_9)_4N^+$ волна JO_3^- развивается практически беспрепятственно (кривая *3* рис. 3). Некоторое снижение $i_{пр}$ в этом случае, возможно, объясняется подтормаживанием остаточных тангенциальных движений поверхности ртутной капли, которое снижается при потенциалах десорбции тетрабутиламмония (кривые *3—5*). При увеличении концентрации $(C_4H_9)_4N^+$ концентрация автокатализатора, обусловливающего скачкообразное возрастание силы тока [10—13], по-видимому, снижается, что сперва приводит к уменьшению величины скачка (кривые *4—8*), а затем к его исчезновению (кривые *9—14*).

Что касается механизма появления минимумов на поляризационных кривых, то он становится понятным, если учесть, что при увеличении отрицательного потенциала катода имеет место усиление двух противоположно действующих факторов. С одной стороны, уменьшается энергия активации реакции, благодаря чему процесс облегчается, а с другой — усиливается адсорбция органического катиона и, следовательно, торможение процесса. Изменение силы тока при увеличении поляризации катода будет, очевидно, зависеть от относительного изменения указанных факторов. Можно полагать, что при достаточной концентрации в растворе катионов R_4N^+ при переходе через точку нулевого заряда определяющим кинетику фактором является их адсорбция. В этой связи максимуму адсорбции R_4N^+ соответствует минимум на поляризационной кривой.

Независимость величины максимально сниженного тока в минимуме кривой от температуры (рис. 5) может быть объяснена в соответствии с выражением (2) термической диссоциацией ионных пар, т. е. сдвигом равновесия (1) влево [2]. При достаточно высоких отрицательных потенциалах, при которых начинается десорбция органических катионов, торможение ослабляется, и сила тока вновь возрастает.

Причиной задержки роста силы тока на второй восходящей ветви в интервале потенциалов около —1,0—(—1,2) является, по-видимому, некоторое сплющивание катиона в сильном электрическом поле катода, в результате чего из двойного слоя дополнительно вытесняется часть катионов лантана. К выводу о возможности деформации катиона тетрабутиламмония в указанной области потенциалов приводят, в частности, данные по измерениям дифференциальной емкости ртутного электрода в зависимости от потенциала [5, 14].

Влияние добавок сравнительно высоких концентраций катионов щелочных и щелочноземельных металлов, увеличивающих область потенциалов максимального торможения реакции в минимуме кривой (рис. 4), по-видимому, связано с высаливающим эффектом [15, 16], результатом которого является усиление адсорбции катиона тетрабутиламмония и, как следствие этого, снижение концентрации лантана.

Данный эффект, по-видимому, является причиной и вторичного появления более широкого минимума на поляризационных кривых *8* и *9* рис. 6. При объяснении зависимости глубины минимума от концентрации лантана (кривые *5—7* рис. 6) также нет необходимости выходить за рамки изложенных выше представлений, если учесть, что адсорбируемость катиона $(C_2H_5)_4N^+$ заметно ниже, чем адсорбируемость катиона $(C_4H_9)_4N^+$.

Выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные замечания при обсуждении результатов.

Выводы

1. Исследовано влияние добавок катионов тетраэтил- и тетрабутиламмония на кинетику восстановления JO_3^- на фоне некоторых одно-, дву- и трехзарядных неорганических катионов.

2. Показано, что наблюдаемые явления находятся в согласии с ранее развитыми представлениями о роли ионных пар при электровосстановлении анионов типа XO_3^-.

Поступила
1.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Зыков, С. И. Жданов, Ж. физ. химии, 32, 644, 1958.
2. В. И. Зыков, С. И. Жданов, Ж. физ. химии, 32, 791, 1958.
3. В. И. Зыков, Ж. физ. химии, 33, 2156, 1959.
4. В. И. Зыков, Докл. АН СССР, 129, 376, 1959.
5. Н. В. Николаева-Федорович, О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Доклад на VIII Менделеевском съезде, Секция теоретической и прикладной электрохимии, Москва, 1959.
6. В. В. Михайлов, Ж. физ. химии, 28, 1067, 1954.
7. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyt. Solution, London, 1955, стр. 120.
8. A. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 55, 156, 1959.
9. А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. физ.-хим., 4, 169, 1957.
10. J. Masek, Chem. listy, 46, 683, 1952.
11. J. Masek, Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 568, 1953.
12. А. И. Фрумкин, С. И. Жданов, Докл. АН СССР, 92, 629, 1953.
13. С. И. Жданов, Диссертация, Москва, 1954.
14. A. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 55, 156, 1959.
15. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919, стр. 158.
16. В. В. Лосев, Докл. АН СССР, 111, 626, 1956.

EFFECT OF CERTAIN SURFACE ACTIVE ORGANIC CATIONS ON THE REDUCTION KINETICS OF THE IO_3^- ION ON A DROPPING MERCURY ELECTRODE

V. I. Zykov (Moscow)

Summary

The effect of additions of the cations $(C_2H_5)_4N^+$ and $(C_4H_9)_4N^+$ on the reduction kinetics of the iodate ion in the presence of some cations of alkaline and alkaline earth metals and La^{3+} has been investigated. The experimental results obtained have been interpreted in terms of the earlier developed concepts as to the role of ion pairs in the electroreduction of ions of the type XO_3^-.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXV 1961 № 2

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КАРБИДОВ ХРОМА

Т. Я. Косолапова и Г. В. Самсонов

Карбиды хрома, являющиеся твердыми и тугоплавкими соединениями, ревосходят карбиды всех остальных тугоплавких переходных металлов о стойкости против окисления [1, 2].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование кинетики кисления порошкообразных и компактных образцов карбидов хрома, олученных в достаточно чистом виде по технологии, описанной в ра-отах [3, 4].

Экспериментальная часть

Частицы порошков всех карбидов имели приблизительно одинаковую среднюю еличину, равную 5—8 μ.

Компактные цилиндрические образцы диаметром 8 *мм* и высотой 8—10 *мм* го-овились горячим прессованием порошков карбидов. Пористость спеченных образцов r_3C_2 составляла 5—6%, Cr_7C_3 — 18—20%.

Состав исследованных карбидов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Составы использованных в работе карбидов хрома

Карбид	Расчетный состав, %		Состав по химическому анализу, %		
	Cr	$C_{связ}$	Cr	$C_{связ}$	$C_{своб}$
Cr_3C_2 образец № 1	86,67	13,33	86,36	13,39	0,22
Cr_3C_2 образец № 2	86,67	13,33	86,5	13,30	0,03
Cr_7C_3	90,99	9,01	90,28	8,88	0,22
$Cr_{23}C_6$	94,32	5,68	91,03	5,80	0,05

Исследование скорости окисления порошкообразных карбидов хрома проводи-ось сжиганием навесок порошков карбидов по 0,5 *г* в печи Марса в токе кислорода определением абсорбционно-объемным методом выделившегося в результате окисле-ия углекислого газа, по количеству которого оценивалась степень окисления.

Окисление проводилось в течение 1 часа при температурах от 400 до 1000°.

Для получения сопоставляемых результатов при сжигании всех трех карбидов ри расчете количества сгоревшего углерода общее первоначальное содержание его каждом карбиде принималось за 100%.

Обсуждение результатов

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что окисление собствен-о карбидов хрома начинается при 700°, а при более низких температурах горает свободный углерод.

Известно, что в ряде случаев при отношении величины удельного объ-ма окисной пленки к удельному объему окисляемого вещества, боль-ем единицы, окисление подчиняется параболическому закону [5] (от-ошение Пиллинга — Бедвордса).

Для карбидов хрома это отношение равно:

$$\nu_{Cr_3C_2} = 1{,}62; \quad \nu_{Cr_7C_3} = 1{,}77; \quad \nu_{Cr_{23}C_6} = 1{,}84.$$

Таблица 2

Зависимость количеств сгоревшего углерода от температуры. Первоначальное содержание углерода в карбидах принято за 100%

	Сгоревший углерод, %																	
	10 мин.			20 мин.			30 мин.				40 мин.		50 мин.			60 мин.		
	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr_2C_6	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$
400	0,1	0,23	0	0,24	0,67	0	0,32	0,67	0	0,39	0,67	0	0,39	0,67	0	0,39	0,67	0
500	0,89	1,55	0,5	1,04	1,66	0,5	1,04	1,66	0,5	1,04	1,66	0,5	1,04	1,66	0,5	1,04	1,66	0,5
600	0,97	1,99	0,8	1,34	2,66	0,8	1,49	2,88	0,8	1,64	2,88	0,8	1,64	2,88	0,8	1,64	2,88	0,8
700	2,68	3,54	1,71	4,38	4,76	3,08	4,98	5,42	3,77	5,20	5,86	4,11	5,42	6,19	4,62	5,64	6,75	4,96
800	2,53	10,06	7,7	5,12	13,60	10,77	6,76	15,03	12,48	7,87	16,03	14,88	8,62	16,80	16,59	9,58	17,46	18,64
900	9,95	22,66	20,00	14,10	41,55	22,80	15,20	44,87	24,11	16,72	45,86	25,48	18,19	48,00	26,84	19,31	51,83	28,21
1000	14,26	72,05	28,55	25,91	81,44	32,12	32,30	83,54	33,85	37,87	84,20	35,56	40,84	84,71	36,59	43,58	84,87	38,29

Таблица 3

Увеличение веса образцов карбидов при окислении
(при непрерывном взвешивании) *г/см²*

Температура, °C	Увеличение веса, *г/см²*															
	Cr_3C_2				Cr_7C_3								$Cr_{23}C_6$			
880	30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	150 мин.	180 мин.	210 мин.	240 мин.	30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.
800	0	0	0	0	0,0059	0,0087	0,0105	0,0121	0,0128	0,0128	0,0128	0,0128	0	0	0	0
900	0	0	0	0	0,0165	0,0287	0,0327	0,0354	0,0391	0,0421	0,0443	0,047	0	0	0	0
1000	0	0	0	0	0,0290	0,0699	0,1030	0,1169	0,1302	0,1425	0,1507	—	0	0	0	0
1100	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—		0	0	0	0

Обработка данных, полученных при окислении карбида Cr_3C_2 при температурах 800—1000°, и построение графика зависимости скорости окисления от времени в логарифмических координатах приводят к следующим уравнениям окисления:

$$y_{800°}^{1,9} = 1,091\,\tau; \quad (1)$$

$$y_{900°}^{2,56} = 36,44\,\tau; \quad (2)$$

$$y_{1000°}^{2,1} = 50,23\,\tau. \quad (3)$$

Окисление карбида Cr_7C_3 подчиняется более сложному закону, который выражается уравнениями:

$$y_{800°} = 97 \lg \tau + 4; \quad (4)$$

$$y_{900°} = 196 \lg \tau + 156; \quad (5)$$

$$y_{1000°} = 100 \lg \tau + 672. \quad (6)$$

Изотерма окисления карбида $Cr_{23}C_6$ при 800° выражается уравнением параболического закона:

$$y_{800°}^{1,84} = 28,4\tau; \quad (7)$$

а при 900 и 1000° — логарифмическими уравнениями:

$$y_{900°} = 100 \lg \tau + 98; \quad (8)$$

$$y_{1000°} = 98 \lg \tau + 165. \quad (9)$$

Из приведенных данных видно, что характер окисления различных карбидов различен и изменяется у каждого с изменением температуры.

Зависимость константы скорости окисления порошков карбидов от температуры выражается уравнениями:

$$\lg k_{Cr_3C_2} = 2,98 - \frac{15550}{T}, \quad (10)$$

$$\lg k_{Cr_7C_3} = 4,30 - \frac{17476}{T}; \quad (11)$$

$$\lg k_{Cr_{23}C_6} = 4,75 - \frac{7903}{T}. \quad (12)$$

Окисление компактных образцов проводилось методом непрерывного взвешивания при температурах от 700 до 1000° в течение 4 час.

Результаты исследований, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о высокой стойкости к окислению карбидов Cr_3C_2 и $Cr_{23}C_6$ и меньшей стойкости против окисления карбида Cr_7C_3, которая, однако, выше, чем у большинства других карбидов переходных металлов.

Окисление компактных образцов карбида Cr_7C_3 подчиняется логарифмическому закону и выражается уравнениями:

$$y_{800°} = 1,5 \lg \tau - 1,4; \quad (13)$$

$$y_{900°} = 3,5 \lg \tau - 3,3; \quad (14)$$

$$y_{1000°} = 14 \lg \tau - 17,7. \quad (15)$$

Выводы

1. Окисление порошкообразных карбидов Cr_3C_2, Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$ начинается при 700°.

Кинетика окисления порошкообразного карбида Cr_3C_2 подчиняется параболическому закону, но не квадратичному, а более сложному.

Окисление карбида Cr_7C_3 подчиняется логарифмическому закон а $Cr_{23}C_6$ при 800° параболическому и при 900 и 1000° — логарифмич скому закону.

2. Компактные образцы карбидов Cr_3C_2 и $Cr_{23}C_6$ практически н окисляются при температурах до 1000°.

Окисление карбида Cr_7C_3 подчиняется логарифмическому закону.

3. Уравнения изотерм окисления карбидов хрома имеют вид (1) (9) и (13) — (15)

Академия наук УССР
Институт металлокерамики и спецсплавов

Поступила
2.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких м таллов, Металлургиздат, 1957, стр. 136.
2. J. Hinnüber, O. Rüdiger, Arch. Eisenhüttenwesen, 24, 267, 1953.
3. Т. Я. Косолапова, Г. В. Самсонов, Ж. прикл. химии, 32, 55, 195
4. Т. Я. Косолапова, Г. В. Самсонов, Ж. прикл. химии, 32, 1505, 195
5. N. Pilling, R. Bedworth, J. Inst. Metals, 29, 529, 1923.

KINETICS OF THE OXIDATION OF CHROMIUM CARBIDES

T. Ya. Kosolapova and *G. V. Samsonov (Kiev)*

Summary

The kinetics of oxidation of powder and massive specimens of chromium carbides ha been investigated. It has been found that the initial oxidation temperature for all th specimens of powdered carbides is 700°. Massive specimens of Cr_3C_2 and $Cr_{23}C_6$ are stal at 800—1000°; Cr_7C_3 oxidizes already at 800°. Oxidation of powdered Cr_3C_2 at 800—10 obeys the parabolic law, Cr_7C_3, the logarithmic and $Cr_{23}C_6$, the parabolic at 800° and t logarithmic at 900° and 1000°.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ИЗОЛЯЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

I. КИНЕТИКА РАЗРУШЕНИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов

Известно, что скорость электрохимических процессов, равно как и скорость коррозии, в значительной степени зависят от состояния поверхности металла, находящегося в агрессивной среде.

Уже в ранних исследованиях [1] было установлено, что скорость растворения металлов в ряде случаев почти полностью определяется составом и свойствами образующихся на металлах окисных пленок. В последующих работах Г. В. Акимова и Н. Д. Томашова [2, 3] были сформулированы основные положения теории коррозии металлов под окисными пленками. Не останавливаясь детально на многочисленных работах, связанных с исследованием окисных пленок, заметим, что до настоящего времени еще нет достаточно строгой научной теории коррозии металлов под диэлектрическими изоляционными пленками. Рассмотрение вопроса растворения металлов под изоляционными пленками ограничивалось главным образом разработкой методов оценки устойчивости изоляционных покрытий [4—6]. Определенный интерес представляют также недавно выполненные исследования по связи защитных свойств пленок с их адгезионными характеристиками [9, 10]. Исследование механизма развития коррозионных процессов под защитными пленками имеет большое практическое значение. Именно эти процессы чаще всего в реальных условиях являются основной причиной начального развития коррозии окрашенных металлических поверхностей, что, в свою очередь, приводит к потере защитных свойств покрытия и последующему быстрому процессу коррозии оголенного металла. Имеющийся в этой области пробел затрудняет и тормозит создание научного метода изыскания и внедрения новых более стойких изоляционных покрытий.

В настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные с исследованием механизма разрушения защитных изоляционных пленок и некоторые закономерности развития коррозионных процессов под ними.

Экспериментальная часть

В работе исследовалось электрохимическое поведение металлических электродов, изолированных тонкими битумными, парафиновыми, бакелитовыми и другими изоляционными пленками. В качестве электродов применялись проволочные образцы диаметром 0,5 — 1 *мм* из платины, меди и железа. Пленка наносилась путем погружения электрода в жидкий изоляционный материал с последующим очень медленным равномерным извлечением его при помощи мотора Уоррена. Толщина образующейся пленки определялась скоростью извлечения электрода и вязкостью изоляционного материала.

Для измерения толщины получаемых пленок применялся емкостной метод. Электрод с нанесенной на его поверхность пленкой погружался в ртуть, и при помощи моста емкостей измерялась емкость конденсатора при частоте 1000 *гц*. Питание моста осуществлялось от звукового генератора при выходном напряжении не свыше 30 mV в целях

гарантии полной сохранности пленки от пробоя. Расчет толщины пленки производился по формуле*

$$d_1 = \frac{\varepsilon S_1}{4\pi C_1} \text{ см}, \qquad (1)$$

где d_1 — толщина пленки, ε — диэлектрическая постоянная изоляционного материала, S_1 — площадь, C_1 — емкость в сантиметрах. Измеренные таким образом средние толщины исследуемых нами пленок лежали в интервале 1—4 μ. Исследование кинетики разрушения изоляционной пленки на металлах в электролитах производилось посредством измерения величин емкости и сопротивления изолированного электрода в 0,5 *N* растворе NaCl. Общая схема измерительной установки приведена на рис. 1. Изолированный электрод *1* помещался в стеклянную ячейку *2*, наполненную электролитом. Емкость и сопротивление измерялись при помощи вспомогательного цилиндрического платинового электрода *3*. Измерение осуществлялось равноплечным мостом *5*, питание на который подавалось от генератора *4* типа 3Г2А. Амплитуда переменного тока не превышала 20—25 mV. Равновесие моста фиксировалось визуально при помощи осциллографа 7 типа ЭО-4, на вход которого включался усилитель *6*. Емкость и сопротивление измерялись через определенные интервалы времени после погружения электрода в электролит. Опыты проводились без специального термостатирования при комнатной температуре (20—22°). Длительность опытов не превышала 30 суток.

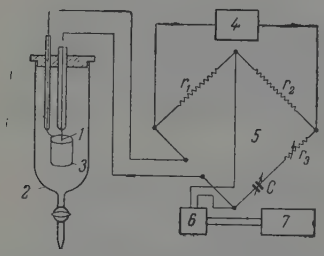


Рис. 1. Схема установки для измерения емкости и сопротивления изолированных электродов в электролите

Результаты. Поскольку на электродах, покрытых пленками из различных изоляционных материалов, качественно наблюдались общие закономерности, в работе приводятся результаты, полученные с битумными пленками.

На рис. 2, *а* представлены кривые изменения емкости и сопротивления во времени на платиновом электроде, покрытом битумной пленкой в рас-

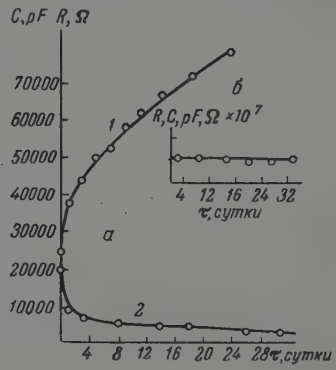


Рис. 2. Зависимость емкости и сопротивления от времени на платиновом электроде, изолированном битумом; *а* : *1* — изменение емкости электрода во времени при частоте 200 *гц*; *2* — изменение сопротивления электрода во времени при частоте 200 *гц*; *б* — зависимость *RC* от времени

творе 0,5 *N* NaCl. Являясь индифферентным металлом, платина дает возможность наблюдать процесс разрушения изоляционной пленки в «чистом виде», т. е. не искаженным электрохимическими и коррозионными процессами взаимодействия самого электрода с электролитом. Из рис. 2 видно, что со временем емкость электрода возрастает, а сопротивление падает. Такое изменение электрохимических параметров электрода во времени необходимо связывать с изменением структуры изоляционной

* Выражение (1) определяет емкость плоского конденсатора, однако, учитывая то, что толщина получаемых пленок намного меньше радиуса электрода, это выражение остается справедливым и для цилиндрического конденсатора.

пленки под действием электролита. Изменение структуры может быть обусловлено либо набуханием пленки, либо проникновением ионов электролита к поверхности металла по уже имеющимся в пленке порам. Если происходит процесс набухания пленки, то в силу уменьшения диэлектрических свойств поверхностного слоя диэлектрика и сокращения эффективной толщины емкость и сопротивление в любой момент времени должны подчиняться выражениям:

$$C_1 = \frac{\varepsilon S_1}{4\pi d_1} \tag{2}$$

и

$$R_1 = \rho_1 \frac{d_1}{S_1}, \tag{3}$$

где ρ_1 — удельное сопротивление материала пленки. Остальные обозначения те же, что и в формуле (1). Так как в результате набухания толщина части слоя пленки, еще не пропитанной электролитом d_1, уменьшается, то по этой причине возрастает емкость и уменьшается сопротивление. Для любого момента времени

$$R_1 C_1 = \frac{\varepsilon \rho_1}{4\pi} = \text{const}. \tag{4}$$

В случае, если происходит процесс проникновения ионов электролита через поры и капилляры покрытия до поверхности металла, можно полагать, что в основном измеряемой емкостью будет являться емкость двойного электрического слоя на дне пор и капилляров пленки (электрохимическая емкость), величина которой определяется выражением:

$$C = C_0 S, \tag{5}$$

где C_0 — емкость единицы чистой поверхности металла в данном электролите, S — суммарная площадь сквозных пор в пленке, заполненных электролитом. Измеряемое сопротивление также будет зависеть от пористости пленки:

$$R = \rho \frac{d_1}{S}, \tag{6}$$

где ρ_1— удельное сопротивление электролита. Как видно из выражений (5) и (6), произведение

$$RC = \rho C_0 d_1 \tag{7}$$

также остается постоянным во времени. На рис. 2, *б* видно, что RC остается постоянным на протяжении 30 суток испытания платинового электрода под битумной пленкой. Однако на основе полученных количественных экспериментальных данных тем не менее можно полагать, что изменение структуры пленки связано преимущественно с проникновением ионов электролита через поры пленки, а не с процессом ее набухания. Действительно, емкость платинового электрода в электролите в начале опыта имеет величину порядка 10^4—10^5 *см/см*^{2}, в то время как согласно выражению (2) при $d = 10^{-4}$ *см* она не должна превышать 10^3 *см/см*^{2}. Начальное сопротивление электрода при данной толщине битумной пленки [согласно выражениям (3)] должно быть порядка 10^{10}—10^{11} Ω/*см*^{2}. Наблюдаемая величина сопротивления не превосходит 10^4—10^5 Ω/*см*^{2}. Наконец, если допустить, что рост емкости и падение сопротивления электрода связаны преимущественно с набуханием пленки, то в этом случае измеряемые емкость и сопротивление не должны зависеть от частоты, поскольку емкость электрического конденсатора в диапазоне звуковых частот не зависит от частоты. На рис. 3, *а* приведена зависимость емкости платинового электрода под битумной пленкой от частоты в начале опыта, через 15 и 30 суток. Во

всех случаях наблюдается быстрое уменьшение измеряемой емко с увеличением частоты тока. В двойных логарифмических координа (рис. 3, *б*) эти данные представляются прямыми с углом наклона, равн 0,5, и смещающимися в область больших значений емкости с увеличен времени испытания. Следовательно, зависимость емкости изолиров ного платинового электрода от частоты может быть представлена вы жением:

$$C = \frac{A}{\sqrt{\omega}},$$

Здесь A — постоянная; $\omega = 2\pi\nu$, где ν — частота переменного тока.

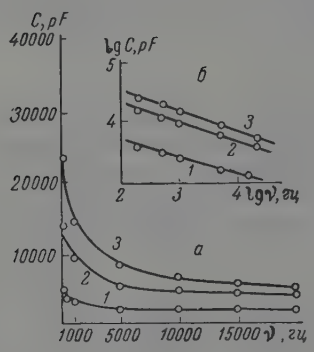


Рис. 3

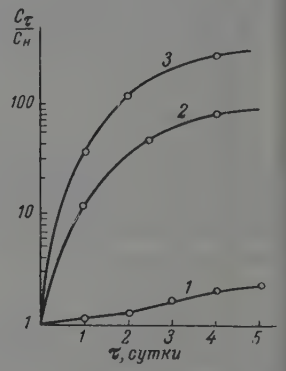


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость емкости изолированного битумом платинового электрода от ч тоты; *а*: *1* — в начале опыта, *2* — через 15 суток; *3* — через 30 суток; *б* — то же в дв ных логарифмических координатах

Рис. 4. Изменение относительной емкости электродов под битумной пленкой во в мени: *1* — на платине, *2* — на меди и *3* — на железе; $C_н$ — емкость электрода в нач опыта, C_τ — емкость электрода через время τ после начала опыта

В теоретической электрохимии [7, 8] известно, что такая зависимос характерна для емкости двойного электрического слоя на металлах в эле тролитах. Следовательно, можно утверждать, что на битумной пленке п обладает механизм проникновения электролита через микропоры поверхности металла. По-видимому, набухание пленки является по сра нению с первым процессом более замедленным и на защитные свойст пленки оказывает меньшее влияние.

Представляет несомненный интерес сравнить поведение той же б тумной пленки на платине и на технически важных металлах, такн как железо и медь. На рис. 4 приведены кривые изменения емкости на ж лезе и меди, изолированных тонкой битумной пленкой. Поскольку вел чины электрохимической емкости железа, меди и платины сильно отл чаются, целесообразно сравнивать изменение относительных величин, т как в этом случае абсолютные значения электрохимической емкости ч стой поверхности на ходе кривых не сказываются.

Из приведенного рисунка видно, что за 5 суток емкость изолирова ного платинового электрода возросла в два раза, в то время как емкос железного и медного электродов увеличилась в 80—100 раз. Мож считать, что скорость разрушения изоляционной пленки на железе и ме в десятки раз больше, чем на платине. Такое быстрое разрушение плен

необходимо связывать с более активными электрохимическими процессами на железе и меди по сравнению с платиной.

Экспериментально установлено, что потенциал железа и меди, изолированных тонкой пленкой битума, на несколько десятков милливольт положительнее потенциала неизолированных электродов в том же растворе. На платине такой разницы в потенциалах не наблюдается. Это говорит о том, что на границе пленка — электролит устанавливается потенциал, более близкий к потенциалу данной окислительно-восстановительной системы. В порах изоляционной пленки на границе металл — электролит устанавливается потенциал коррозии данного металла. Разность электродных потенциалов между металлом в поре и пленкой будет по этой причине возрастать в ряду платина — медь — железо. При значительном градиенте возникшего потенциала наиболее тонкие участки диэлектрической пленки становятся проводниками электронов и работают катодно. Не исключена возможность, что тонкие участки пленки под действием электрического поля становятся, кроме того, более проницаемыми для ионов электролита, которые перфорируют эти участки пленки. Таким образом тонкая изоляционная пленка, находящаяся на поверхности металла, приобретает электрохимическую катодную активность. В порах же изоляционной пленки может протекать преимущественно анодный процесс перехода ионов металла в электролит. Растворение поверхностного слоя металла в порах пленки увеличивает общую анодную площадь, что приводит к дополнительному росту емкости. Очевидно, что эти явления еще более усиливаются на тех металлах, необратимый потенциал коррозии которых еще более отрицательный. Например, на алюминии и цинке процесс перфорации и разрушения такой изоляционной пленки заканчивается в первые часы опыта.

Следовательно, быстрый рост емкости на железном и медном электродах необходимо связывать с возникновением разности потенциалов между металлом в поре и пленкой. В силу большого градиента потенциала происходит, во-первых, перфорация тонких участков пленки ионами электролита, что приводит к увеличению сквозной пористости пленки, и, во-вторых, появление проводимости пленки и возникновение катодных участков на самой пленке. Необходимо отметить, что начальное состояние защитной изоляционной пленки на металле в значительной степени определяет скорость развития первых коррозионных процессов в порах и дефектах покрытия. Последующее разрушение изоляционного слоя на поверхности металла будет в основном связано с электрохимической природой металла и скоростью коррозионных процессов, протекающих в данной агрессивной среде.

Выводы

1. Исследован механизм разрушения тонких изоляционных пленок на поверхности металлов в электролитах. Показано, что на таких изоляционных покрытиях, как битум, процесс потери изоляционных свойств пленки и начало процесса коррозии связаны в основном с проникновением электролита в микропоры и дефекты пленки вплоть до поверхности металла. Процесс набухания пленки более длительный и существенного значения не имеет.

По-видимому, этот механизм разрушения может быть справедливым и для более толстых покрытий битума.

2. Показано, что электрохимическая природа металла является одним из решающих факторов, определяющих скорость начального разрушения изоляционной пленки. Рассмотрен механизм самопроизвольного разрушения изоляционной пленки, связанный с величиной потенциала коррозии металла в данном электролите.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
2.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов. Под ред. Г. В. Акимова, М.— Л., 1941.
2. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945.
3. Н. Д. Томашов, Теория коррозии и защиты металлов, Изд-во АН СССР, М., 1960.
4. C. Corfield, Gas., 21, 11, 35, 1945.
5. E. A. Koening, Oil a. Gas J., 44, 20, 303, 1945.
6. W. Willing, Gas- und Wasserfach, 93, 15, 434, 1952.
7. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофе, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
8. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии. Под ред. Б. В. Эршлера, ИЛ, М., 1957.
9. В. А. Каргин, М. И. Каргин и З. Я. Берестнев, Докл. АН СССР, 120, 5, 1958.
10. Л. А. Сысина и В. А. Каргин. Хим. промышл. 5, 8, 1959.

MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL CORROSION OF METALS UNDER INSULATION COATINGS.

I. KINETICS OF THE BREAKDOWN OF INSULATION COATINGS ON METALS IN ELECTROLYTES

N. D. Tomashov, Yu. N. Mikhailovskii and *V. V. Leonov (Moscow)*

Summary

The kinetics of breakdown of bituminous protective coatings on platinum, copper and iron in electrolytes have been investigated by measuring the impedance of the insulated electrodes. Breakdown of the bitumen film has been found to be mainly due to penetration of the electrolyte in the micropores to the metal surface. It has been shown that the rate of initial breakdown of the film is determined in a major degree by the electrochemical nature of the metal on which it has been applied.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

О ПОРЯДКЕ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ НИТРАТОВ К ДЕЙСТВИЮ ИЗЛУЧЕНИЯ

А. С. Баберкин

Соли азотной кислоты под действием излучения разрушаются с образованием нитрита и кислорода. Некоторые из солей проявляют относительную устойчивость к излучению, в то время как другие оказываются очень чувствительными к действию радиации. Устойчивость того или иного соединения характеризуется величиной выхода G нитрита в молекулах на 100 eV поглощенной энергии, которая является характерной для данной соли и, по-видимому, мало зависит от вида излучения.

Вопросу устойчивости нитратов к воздействию различных видов излучения (ультрафиолетового, γ-излучения, рентгеновского и других) и факторам, определяющим устойчивость, посвящен ряд работ [1—4]. Общий вывод, который можно сделать на основании этих работ, сводится к тому, что главным фактором, определяющим радиационную устойчивость нитратов, является природа катиона, входящего в состав соли.

Все приведенные выше работы, за исключением [4], имеют, на наш взгляд, один существенный недостаток, который состоит в произвольном выборе объектов облучения без учета общности свойств катионов и периодичности изменения их параметров.

В связи с этим приводимые авторами этих работ порядки чувствительности нитратов к действию радиации отличаются между собой как набором объектов облучения, так и их расположением в порядке.

Для того чтобы более подробно рассмотреть вопрос о порядке устойчивости твердых нитратов к воздействию излучения и факторах, определяющих устойчивость, нами было проведено γ-облучение ряда безводных нитратов с катионами второй группы периодической системы элементов.

Экспериментальная часть

В качестве источника γ-излучения служил Co^{60} с мощностью дозы $0{,}8 \cdot 10^{16}$ eV/*мл·сек*. Температура облучения около 20°. Безводные $Cd(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$ готовились из соответствующих кристаллогидратов, удельные веса их определялись пикнометрическим методом. Нитрит определялся колориметрически [5].

В таблице сопоставлены величины выходов нитрита с радиусами катионов, строением их внешней электронной оболочки, коэффициентом поляризации и энергией кристаллической решетки.

В таблице приведены также величины свободного объема элементарной ячейки кристалла* по данным [4] и рассчитанные нами из рентгенографических данных о размерах элементарной ячейки и радиусах ионов [6]. Имеющее место расхождение в абсолютных величинах свободного объема связано с различиями в методах расчета и величинах радиуса иона NO_3^-, принятого для расчета. В своих расчетах мы исходили из величин ионных радиусов азота и кислорода.

---

* Свободный объем элементарной ячейки кристалла равен разности между объемом элементарной ячейки кристалла и объемом ионов, заполняющих ее.

Катион	Заряд	Радиус, Å	Число электронов во внешней электрон. оболочке	Свободный объем элементарной ячейки кристалла на ион NO_3^-, Å³ по [4]	Свободный объем элементарной ячейки кристалла на ион NO_3, Å³ (по расчету)	Коэффициент поляризации 10^{24}, см²	Энергия кристаллической решетки, ккал/моль	Электронная доля NO_3^-	Выход средний нитрита в молекулах на 100 eV
Ba^{2+}	2	1,43	8	47,0	29,0	1,86	457,47	0,54	0,33
Sr^{2+}	2	1,27	8	40,4	24,3	1,02	464,72	0,64	0,14
Ca^{2+}	2	1,04	8	27,2	20,1	0,552	505,47	0,78	0,10
Cd^{2+}	2	0,99	18	—	37,0*	—	522,12***	0,57	0,16
Cd^{2+}	2	0,99	18	—	74,0**	—	522,12***	0,57	0,16
Zn^{2+}	2	0,83	18	—	33,2*	—	568,32***	0,70	0,13
Zn^{2+}	2	0,83	18	—	66,4**			0,70	0,13

* — при $n = 2$; ** — при $n = 4$; *** рассчитаны через кристаллохимические электроотрицательности по А. Ф. Капустинскому.

Рассчитанный из этих величин объем иона NO_3^- оказался равным 31,6 Å³ (при $r_{NO_3^-} = 1{,}96$ Å), что находится приемлемом согласии с величиной объема иона NO_3^-, равной 28,25 Å³, рассчитанной по табличному значению $r_{NO_3^-} = 1{,}89$ Å [7]. Величина объема иона NO_3^-, равная 14,5 Å³, принятая для расчета авторами [4], сильно занижена, что привело к значительному увеличению свободного объема элементарной ячейки по сравнению с нашими данными.

Все же, несмотря на расхождение в определении абсолютных величин свободного объема, закономерность изменения выхода нитрита с изменением величины свободного объема сохраняется как в том, так и в другом случае. Отсутствие данных о параметрах кристаллической решетки нитратов кадмия и цинка не позволило нам рассчитать точно величины свободного объема для этих солей. Однако проведенный примерный расчет объема элементарной ячейки по формуле:

$$n = \frac{\sigma N V}{M}$$

(где σ — удельный вес соли; N — число Авогадро; M — молекулярный вес соли, V — объем элементарной ячейки кристалла; n — число частиц в элементарной ячейке) при n, равном 2 и 4, показывает аномальное изменение величины свободного объема элементарной ячейки, согласующееся с аномальным изменением выхода нитрита для этих солей.

Как видно из таблицы, степень устойчивости нитратов уменьшается от Zn к Ba, т. е. с увеличением размеров (или ослаблением силового поля) катиона.

Полученный порядок изменения величин выхода нитрита для нитратов Ba, Sr и Ca хорошо согласуется с порядком изменения радиусов катионов, свободных объемов элементарной ячейки кристалла и порядком изменения энергии кристаллической решетки. Наибольший выход нитрита наблюдается для нитрата бария, имеющего наибольший, из рассматриваемых солей, свободный объем элементарной ячейки и наименьшую величину энергии кристаллической решетки.

Радиационно-химическая устойчивость нитратов с катионами, имеющими 18-электронный внешний слой (подгруппа цинка), несколько меньше, чем у нитратов с катионами сравнимых размеров, но имеющим и 8-электронный внешний слой. При почти равных радиусах катионов Ca и Cd выход нитрита из нитрата кадмия больше, что, вероятно, связано с наличием у нитрата кадмия большего свободного объема элементарной ячейки, по сравнению с нитратом кальция. Большой свободный объем эле-

тарной ячейки увеличивает вероятность рекомбинации атомов кисло-
да в молекулы и снижает вероятность обратной реакции $NO^-_2 + O \rightarrow$
NO^-_3.

Все исследованные нами нитраты, по-видимому, можно разделить на
группы по их устойчивости к воздействию γ-излучения: первая груп-
(в порядке возрастания устойчивости) Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и вторая Cd^{2+},
$^{2+}$, причем в каждой группе наблюдается определенная закономерность
зменении величины выхода нитрита с изменением основных парамет-
в, характеризующих катион или кристалл в целом.

Выводы

1. Установлено, что порядок устойчивости к действию γ-излучения нит-
ов с катионами второй группы периодической системы элементов ана-
ичен порядку изменения свободных объемов элементарных ячеек кри-
ллов.

2. Радиационная устойчивость нитратов с катионами, имеющими 18-
ктронный внешний слой, несколько меньше, чем у нитратов с катионами
внимых размеров, но с 8-электронной внешней оболочкой.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
5.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

K. Narayanswamy, Trans. Faraday Soc., 31, 1431, 1935.
P. Doigan, T. W. Davis, J. Phys. Chem., 56, 764, 1952.
C. J. Hochanadel, J. Chem. Phys., 27, 393, 1957.
J. Cunningham, H. G. Heal, Trans. Faraday Soc., 54, 1355, 1958.
G. В. Михальчук, Р. Е. Ошерович, Заводск. лаборатория, 3, 836, 1940.
G. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, 1950.
G. В. Некрасов. Курс общей химии, Госхимиздат, 1955, стр. 626.

CONCERNING THE ORDER OF RADIATION STABILITY OF SOLID NITRATES

A. S. Baberkin (Moscow)

Summary

The effect of various factors (number of electrons in the outer shell of the cation, size
ne free volume of the elementary cell, etc.) on the order of stability of nitrates towards
action of γ-rays has been investigated. The order of stability for nitrates with cations
ne second group of the periodic system is similar to that for the change in free volumes
ne elementary cells of crystals. The radiation stability of nitrates with cations pos-
ing an 18 electron outer layer is somewhat less than for nitrates with cations of com-
ble size, but with an 8 electron shell.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОМАГНИТНЫМ МЕТОДОМ.

ДИСПЕРСНОСТЬ НИКЕЛЯ, АДСОРБИРОВАННОГО НА УГЛЕ

О. В. Нестеров и В. Б. Евдокимов

Термомагнитный метод исследования катализаторов уже зарекомендовал себя как один из эффективных физических методов, возможности которого еще далеко не исчерпаны [1]. У нас в Союзе этот метод еще только начинает применяться [2].

Одной из интересных областей применения термомагнитного метода является изучение дисперсности катализаторов. Говоря о дисперсности, необходимо иметь в виду функцию распределения по размерам частиц, из которых построен катализатор. В противном случае понятие дисперсности становится неопределенным.

В ряде опубликованных работ [2, 3] было показано, что адсорбционные катализаторы с малым содержанием активного вещества на поверхности носителя атомизированы. Атомизированным состоянием было названо такое состояние, когда преобладающая доля нанесенного вещества находится в виде атомов или простейших атомных групп, а доля кристаллов, соответственно, мала. Таким образом, в случае адсорбционных катализаторов можно, по-видимому, наблюдать два крайних состояния — атомное и кристаллическое. Однако при этом на основании полученных данных не удалось построить функцию распределения по размерам частиц, а была произведена только оценка количества кристаллической фазы в катализаторах.

Если исходить из гипотезы о том, что при некоторой концентрации активного вещества на поверхности часть вещества находится в атомизированном состоянии, а часть — в виде кристаллов, то прежде всего возникнет вопрос о том, в какой мере можно отличать по данным магнитных измерений свойства атомов от свойств кристаллов. Различие магнитных свойств атомов и кристаллов следует ожидать для ферромагнитных металлов Fe, Ni и Co, составляющих тот узкий круг элементов, которые можно использовать в качестве объектов термомагнитного анализа.

Хорошо известно, что ферромагнетизм является свойством вещества в кристаллическом состоянии. Изолированные атомы этим свойством обладать не могут. Ферромагнитные свойства Fe, Ni и Co обусловлены наличием *d*-электронного обмена, который очень чувствителен к состоянию кристаллической решетки. Достаточно сжать или растянуть ферромагнитный кристалл, чтобы значительно изменить его магнитные свойства. Поэтому удаление атомов ферромагнетика на значительные расстояния (несколько параметров решетки) должно привести к исчезновению ферромагнетизма. Таким образом, дробя ферромагнитный кристалл, в принципе можно прийти к состоянию невзаимодействующих частиц с характерной для них зависимостью магнитной восприимчивости от температуры.

$$\chi = \frac{C}{T}.$$

Однако на пути этого эксперимента встает существенная трудность. При переходе от компактного ферромагнетика к атомам, неминуемо придется пройти через стадию малых ферромагнитных частиц, в которых еще сохранились условия для d-электронного обмена, но магнитные свойства которых уже значительно отличаются от свойств компактного ферромагнетика.

Однодоме́нной структурой, или малой ферромагнитной частицей (или тонкой пленкой) принято называть такую ферромагнитную частицу, в объеме которой помещается одна единственная область спонтанного намагничивания [4].

Вопросу о малых ферромагнитных частицах посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ, из которых следует отметить работы [4, 5], где дан критерий однодоме́нности и показано, что частицы, однодоме́нные в отсутствие магнитного поля, в процессе перемагничивания могут перестать быть таковыми.

Киттель [6] указывает на три новые особенности, свойственные малым ферромагнитным частицам: 1) однородность намагничивания, 2) высокая коэрцитивная сила, 3) низкое значение начальной проницаемости.

Высокое значение коэрцитивной силы является важнейшей характеристикой маленькой ферромагнитной частицы. Было показано, что коэрцитивная сила малых частиц зависит от их размера [7].

Характерным свойством ферромагнитного состояния вещества является самопроизвольная намагниченность, которая существует до температуры Кюри. Выше этой температуры специфические свойства ферромагнетика исчезают, и он ведет себя как парамагнетик. Ферромагнетик теряет свою характерную особенность давать уже в каком угодно слабом внешнем поле конечное намагничивание.

Клейн и Смит [8], рассматривая самопроизвольное намагничивание тонких пленок как функцию их толщины, теоретически показали, что отклонения самопроизвольного намагничивания для трехмерного кристалла начинаются при достижении пленкой некоторой критической толщины, после которой самопроизвольное намагничивание быстро уменьшается с уменьшением толщины пленки и в пределе линейно зависит от температуры. Температура Кюри тонких пленок и малых частиц в зависимости от их толщин должна постепенно уменьшаться и переходить в область низких температур.

Выводы Клейна и Смита были подтверждены работами Дриго [9]. Сходные результаты были найдены Критенденом и Гофманом [10].

С. В. Вонсовский произвел оценку нижней геометрической границы существования ферромагнитного состояния. По этой оценке величина критического размера $\delta_0 \approx 10$Å [11, 4]. Ниже этого размера по С. В. Вонсовскому ферромагнетизм должен исчезнуть при всех температурах. Вышеприведенная оценка, по-видимому, верна, так как Кёниг [12] при помощи эффекта Фарадея показал, что ферромагнетизм в железе исчезает, когда размеры частиц не превышают 10—12 Å.

Таким образом условия, в которых необходимо исследовать свойства очень малых ферромагнитных частиц (в отличие от компактных ферромагнетиков), должны быть очень жесткими; для достижения намагниченности насыщения необходимы большие магнитные поля и низкие температуры. Следует ожидать, что при уменьшении размеров частиц их точка Кюри в зависимости от размера будет переходить ко все более низким температурам. Поэтому для изучения дисперсности катализаторов с построением функции распределения по размерам частиц можно применить два метода.

В основе термомагнитного анализа дисперсности катализаторов, предложенного Мишелем [13], лежит изучение температурной зависимости намагниченности насыщения от температуры. При интерпретации термомагнитных кривых катализаторов Ni/SiO_2 Мишель предполагал, что намагничивание таких образцов складывается из намагниченностей кристаллов

Ni разного размера. Он первый указал на возможность построения функции распределения по размерам кристаллов. Основательность такого анализа сейчас значительно подкреплена работой [8].

Селвуд и сотрудники [14], полузуясь, на наш взгляд, несколько упрощенными представлениями, связали температуру Кюри частиц их размерами. Так, если по Селвуду принять, что

$$\frac{T}{T_0} = \frac{\bar{z}}{12}$$

(где T — наблюдаемая температура Кюри, T_0 — температура Кюри чистого никеля, $\bar{z}$ — среднее координационное число атома никеля в частице), то, построив зависимость среднего координационного числа от размеров частицы, можно путем дифференцирования кривых намагничивания построить функцию распределения по размерам частиц. Несмотря на всю приближенность подобного подхода, этот метод можно считать удобным средством для построения функции распределения, тем более, что другие методы, например, рентгенографический, не всегда дают эту возможность, особенно, при исследовании разбавленных слоев адсорбционных катализаторов.

Основное достоинство метода Мишеля состоит в том, что в нем автоматически учитываются требования, предъявляемые при исследовании магнитных свойств малых ферромагнитных частиц (сильные магнитные поля и широкий интервал температур, включая также и низкие температуры).

Другим методом, в котором учитываются свойства малых частиц, является метод, использованный Вейлем [15]. Основой его методики послужила работа [16], который показал, что поворот вектора намагниченности малой частицы под влиянием тепловых флуктуаций происходит не мгновенно. Время релаксации очень маленьких частиц становится наблюдаемым при температуре, близкой к абсолютному нулю.

Менее пригодным является метод Хейкелма, Брёдера, Ван Райна [17], так как он не может дать функцию распределения по размерам частиц.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов и использованная аппаратура. В настоящей работе методом Мишеля была изучена дисперсность никеля, адсорбированного на сахарном угле.

Никель является удобным объектом для термомагнитного исследования потому, что он имеет сравнительно низкую температуру Кюри. Свойства носителя могут существенно определять магнитные свойства частиц никеля, адсорбированных на его поверхности. Так, например, окись алюминия является неподходящим носителем для исследования дисперсности никеля термомагнитным методом, так как NiO изоморфна Al_2O_3, и при очень малых заполнениях восстановление NiO до Ni будет затруднено. Желательно вести восстановление при возможно низкой температуре; поэтому в качестве носителя был выбран сахарный уголь, решетка которого резко отличается от решетки NiO.

Образцы готовились методом смачивания. Сахарный уголь (навеска его составляла 0,5 *г*) смачивался определенным объемом раствора нитрата никеля с таким расчетом, чтобы смочить весь уголь. В смачивающем объеме раствора содержалось столько никеля (в пересчете с растворенной никелевой соли), сколько необходимо для получения образца с определенным процентным содержанием. Образцы находились в смоченном состоянии 2 часа, затем высушивались при 60—90° и восстанавливались водородом при 350° в течение нескольких часов. Водород предварительно пропускался над горячей медью (очистка от кислорода) и осушался сухой натриевой щелочью. По окончании восстановления реактор с образцом эвакуировался, образец пересыпался в измерительную ампулу, которая отпаивалась.

Была использована и другая методика восстановления. Система с образцом промывалась водородом в течение 30 мин., затем проводилось восстановление при 350° в течение нескольких часов, трубка с образцом охлаждалась в токе водорода до комнатной температуры. Образец на воздухе пересыпался в измерительную ампулу. Был

установлено, что при малом процентном содержании никеля на носителе восприимчивость образцов, приготовленных этими методами, практически одна и та же.

Объем измеряемых образцов всегда был постоянным и равным примерно 0,1 *см*³. Измерения намагниченности насыщения производились по методу Фарадея при температуре от 450 до —190° и зазоре электромагнита 3,6 *см*. Напряженность поля в центре зазора равна 13800 *эрстед*.

Использованный нами прибор, блок-схема которого приведена на рис. 1, снабжен автоматическим уравновешивающим устройством, позволяющим регистрировать непрерывное изменение в весе образца при различной температуре. Применение автоматического уравновешивания особенно удобно потому, что, во-первых, ручным способом невозможно компенсировать изменения веса в магнитном поле достаточно быстро, во-вторых, при автоматическом способе уравновешивания исключаются ошибки, связанные с перемещением образца в магнитном поле; образец занимает все время фиксированное положение, а магнитный момент пропорционален уравновешивающему току.

Для автоматического уравновешивания в магнитном поле нами использована схема, предложенная Мейером [18] с некоторыми усовершенствованиями.

Поскольку перед нами стояла задача измерения сил в магнитном поле, использование схемы Мейера в том виде, как она была дана, представляет неудобство в связи

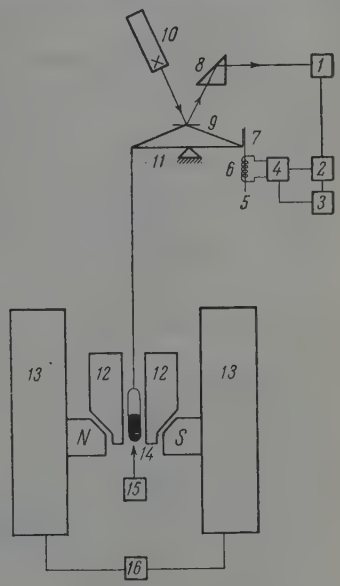


Рис. 1. Блок-схема прибора для термомагнитного анализа: *1* — дифференциальное фоторе-ле; *2* — усилитель постоянного тока; *3* — катодный повторитель с балансной катушкой; *4* — электрический автоматический потенциометр; *5—7* — астазированная система магнитов; *8* — призма; *9* — зеркало; *10* — осветитель; *11* — призма; *12* — криостат; *13* — намагничивающая катушка; *14* — ампула с веществом; *15* — многослойная термопара; *16* — контроль тока

с тем, что уравновешивающий постоянный магнит, укрепленный на коромысле весов, изменяет положение равновесия системы при включенном электромагните. Поэтому нами была использована астазированная система двух совершенно идентичных магнитов из викаллоя. Астазирование уже давно применяется в магнетометрах, но Хилал [19] первый предложил использовать астазированную систему магнитов для особо точных измерений магнитных свойств слабых магнетиков. Следует, однако, подчеркнуть, что полное астазирование удается, если между весами и электромагнитом введен экран из мягкого железа. В нашем случае роль экрана играла крышка сетола из железа Армко (0,5 *см*), на котором были установлены весы.

Недостатком схемы Мейера является то, что при ее помощи невозможно уравновешивать как очень малые нагрузки, так и очень большие, без существенных изменений в приборе. Эта задача нами была решена при помощи подвижной уравновешивающей катушки. Меняя расстояние между катушкой и магнитом, можно быстро переходить от одних нагрузок к другим, расширяя пределы уравновешивания. Кроме того, в схему усилителя постоянного тока были внесены некоторые изменения в цепи отрицательной обратной связи с целью улучшения режима демпфирования.

Чувствительность нашей схемы оказалась равной 0,4 *мг* на деление; пропорциональность между уравновешивающим током и нагрузкой сохраняется в широких пределах. Максимальный вес, уравновешиваемый автоматически, был равен 0,3 *г*.

Обсуждение результатов

Нами были определены функции распределения по размерам частицы для образцов Ni/сах. уголь с 10; 5; 1; 0,5; 0,1 и 0,05 вес. %. На рис. 2 приведены значения относительной намагниченности на 1 *г* никеля в зависимости от температуры для указанных выше образцов. Эти величины получались вычислением из магнитного момента образца за вычетом момента, приходящегося на носитель.

Следовательно,

$$\sigma = \frac{\sigma_{обр} - \sigma_{нос}}{g}.$$

Поправка на носитель, естественно, имеет существенное значение при малых заполнениях.

Как видно из приведенных данных, по мере уменьшения количества нанесенного никеля температура Кюри постепенно уменьшается и стано-

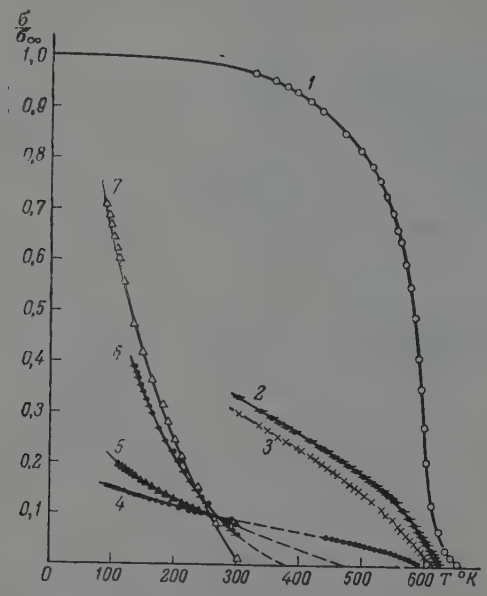


Рис. 2. Относительная намагниченность насыщения образцов Ni/сах. уголь в зависимости от температуры: *1* — 100; *2* — 10; *3* — 5; *4* — 1; *5* — 0,5; *6* — 0,1; *7* — 0,05 вес. % Ni

вится все более неявно выраженной. Если все кривые аппроксимировать прямыми, то можно отметить, что при уменьшении степени заполнения угол наклона этих кривых сначала уменьшается, а затем начинает резко возрастать. Этот резкий переход можно рассматривать как результат появления уже при относительно больших заполнениях значительного количества частиц, имеющих плоское строение (толщина этих частиц должна быть близкой к монослою) [8].

По кривым рис. 2 можно найти функции распределения по размерам частиц для каждой степени заполнения. Для определения размеров частиц необходимо пользоваться либо расчетной кривой, данной Селвудом [14], которая связывает между собой среднее координационное число, размер частицы и температуру Кюри, либо экспериментальной кривой Дриго [9], которая дает зависимость относительной температуры превращения от толщины пленки. Экспериментальные данные Дриго уже были использованы ранее при интерпретации магнитных свойств железа, адсорбированного на угле [2].

Результаты анализа образцов Ni/сах. уголь приведены в виде диаграммы на рис. 3. Для наглядности кривые распределения с разными заполнениями расположены друг под другом. На оси ординат отложены значения

содержания никеля в частицах указанного размера в весовых процентах, на оси абсцисс—диаметр сферических частиц в ангстремах и соответствующая им температура Кюри. Заштрихованные площади под кривой распределения отвечают общему содержанию никеля в частицах с соответствующими размерами. Так, например, для образца с 10% никеля 35% всего нанесенного никеля составляют частицы диаметром от 36 до 8 Å. Кривые распределения по размерам частиц нами доведены только до частиц с диаметром 8 Å, хотя, по Селвуду [1, 14], кривые распределения можно было бы продолжить в область еще меньших частиц. Следует, однако, усомниться в допустимости подобной операции, так как при этом приходится приписать точку Кюри частице, построенной из двух-трех атомов никеля. Логическое продолжение этой мысли приведет к допущению ферромагнетизма у атомов.

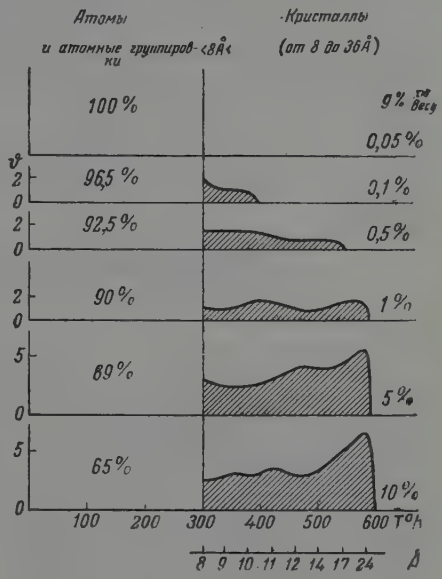


Рис. 3. Кривые распределения частиц по их размерам в образцах с различными степенями заполнения. Цифры в левой части рисунка — процент атомизации без учета атомизированного слоя на поверхности кристаллических частиц. Цифры в правой части — общее содержание никеля в вес.% в образцах

По вышеприведенной оценке С. В. Вонсовского критический размер ферромагнитной частицы должен быть порядка 10 Å. Это соответствует примерно размеру элементарной ячейки никеля. В ней только центральный атом имеет нормальное число соседей, остальные атомы образуют поверхность такого идеализированного кристалла. Поэтому у нас нет оснований строить кривую распределения по размерам частиц при их диаметре, меньшем размера элементарной ячейки никеля.

Как видно из приведенной диаграммы на рис. 3, содержание частиц с размерами от 8 Å и выше при уменьшении степени заполнения постепенно уменьшается. Кроме того, при переходе к малым заполнениям постепенно уменьшается также верхний предел величины частиц, свойственный каждой степени заполнения.

При содержании 0,05 вес. % никеля уже не удается обнаружить частиц, размером больше чем 8 Å. Поэтому следует считать, что весь нанесенный никель представляет частицы от 8Å и меньше, т. е. на поверхности угля существуют группировки атомов никеля от 14 атомов и меньше. Вопрос о том, где провести границу кристаллического состояния, является дискуссионным. Однако из приведенного анализа следует, что, нанося на поверхность угля малые количества никеля, можно получить его в атомизированном состоянии, т. е. в состоянии несложных атомных группировок (в данном случае от 14 атомов и меньше).

Полученные нами данные подтверждаются также исследованием образцов Ni/сах. уголь методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) по исчезновению ферромагнитного резонанса. При чувствительности установки ЭПР $\sim 10^{16}$ парамагнитных частиц (в записи $\sim 10^{14}$ ато-

мов) хорошо видны сигналы ферромагнитного резонанса от образцов с большими степенями заполнения. При уменьшении количества Ni величина сигнала быстро убывает, и у образца с 0,5 вес. % сигнал идет на уровне шумов. Хотя методом электронного парамагнитного резонанса невозможно в данном случае определить число частиц и тем более дать функцию распределения по размерам, однако, уменьшение амплитуды сигнала при примерном постоянстве его ширины можно рассматривать как постепенную убыль числа ферромагнитных частиц. Следует подчеркнуть, что уже при содержании 0,5 вес. % никеля количество ферромагнитных частиц ничтожно мало по методу электронного парамагнитного резонанса, а по термомагнитному методу еще довольно велико. Такое завышение вполне закономерно, так как при построении функции распределения нами сильно занижена граница частиц, имеющих кристаллическое строение. Нашим анализом не учтено то, что данные образцы являются реальными телами. В соответствии с теорией реального кристалла О. Н. Полторака [20] для определения истинного процента атомизированных структур следует учесть при больших заполнениях слой атомизированного никеля на поверхности кристаллов.

Таким образом, количество атомизированного вещества возрастает, а количество вещества в кристаллах уменьшается.

Сердечно благодарим проф. Н. И. Кобозева за постоянное внимание к этой работе.

Выводы

Методом Мишеля для каждого образца была найдена функция распределения по размерам частиц. Оказалось, что при уменьшении содержания никеля меняется не только вид функции распределения (убыль крупных частиц и увеличение количества мелких частиц), но и уменьшается общее количество кристаллических частиц. Образец 0,05 вес. % никеля содержит частицы размером по-видимому меньше 8 Å. При этих заполнениях никель существует в виде группировок от 14 атомов в группе и меньше. Таким образом, уменьшение количества наносимого никеля способствует процессу атомизации. В работе не учитывалась атомизация по поверхности частиц при больших заполнениях. Поэтому процент атомизированного никеля в образцах оказывается преуменьшенным. Это подтверждается тем, что сигналы ферромагнитного резонанса исчезают уже при содержании 0,5 вес. % никеля без видимого уширения линии поглощения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
2.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Селвуд, Магнетохимия, 1958, стр. 46 и 418—426.
2. В. Б. Евдокимов, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 28, 362, 1954; В. Б. Евдокимов, Диссертация, МГУ, 1954; А. И. Кукина, В. Б. Евдокимов, Л. И. Барсова, Вестн. МГУ, № 1, 1959.
3. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 26, 135, 1952; Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. И. Мальцева, Ж. физ. химии, 26, 1349, 1952; В. Б. Евдокимов, Ж. физ. химии, 29, 1292, 1955; В. Б. Евдокимов, Диссертация МГУ, 1954; Н. И. Кобозев, Успехи химии, 25, 1956.
4. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, 1952.
5. Е. И. Кондорский, Докл. АН СССР, 70, 215, 1950; 74, 213, 1950; 80, 197, 1951; 82, 365, 1952.
6. Ch. Kittel, Phys. Rev., 70, 965, 1946.
7. F. Bertaut, C. R., 203, 1948.
8. M. J. Klein, R. S. Smith, Phys. Rev., 81, 378, 1951.
9. A. Drigo, M. Pizzo, Nuovo cimento, 6, 327, 1949; A. Drigo, Nuovo cimento, 8, 498, 1951.
10. C. Crittenden, L. O. Olsen, R. W. Hoffman, Phys. Rev., 2, 83, 870, 1951.

1. См. [4], стр. 269.
2. H. König, Naturwissenschaften, 33, 71, 1946.
3. A. Michel, Ann. chimie 8, 317, 1937; A. Michel, C. R. Gallissot, 206, 1252, 1950; A. Michel, R. Bernier, L. Clere, J. chim. phys., 47, 269, 1950.
4. P. W. Selwood, F. R. Phillips, S. Adler, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2281, 1954; P. W. Selwood, S. Adler, F. R. Phillips, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1462, 1955; L. E. Moor, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., 78, 697, 1956; см. также [1].
15. L. Weil, C. R., 229, 584, 1949; J. chim. phys., 51, 715, 1954.
16. L. Néel, C. R., 228, 1210, 1949; J. phys., 11, 60, 1950; C. R., 241, 470, 1955.
17. W. Heukelm, J. J. Broeder, L. L. Van Reijen, J. phys. chim., 51, 473, 1954.
18. F. A. Mauer, Rev. Scient. Instrum., 25, 598, 1953.
19. O. M. Hilal, Θ. E. Fredericks, J. Chem. Soc., 885, 1954.
20. О. М. Полторак, Термодинамика реальных кристаллов и активные центры катализаторов, Докторская диссертация, МГУ, 1958; Ж. физ. химии, 31, 477, 1957; 32, 534, 1958.

MAGNETOCHEMISTRY OF ACTIVE CENTERS

O. V. Nesterov and *V. B. Evdokimov* (*Moscow*)

Summary

The dispersity of nickel adsorbed on carbon has been investigated by a thermomagnetic method. The investigation was made on a series of specimens with nickel content on the surface of 10 to 0.05 % by weight. The particle size distribution function was obtained for each specimen by Michel's method. It was found that with increase in nickel content a change takes place not only in the shape of the distribution function (decrease in large and increase in small particles) but the total amount of crystalline particles also decreases. The specimen with 0.05% nickel contains particles of size only less than 8Å. At such coverages nickel exists in the form of groups of 14 atoms or less. Hence a lowering of the amount of nickel applied facilitates the process of atomization. In the study, atomization of particles along the surface at large coverage was not accounted for and therefore the percentage of atomized nickel in the specimens is too low. This is evidenced by the disappearance of the magnetic resonance signal already at a nickel content of 0.5% by weight with no perceptible broadening of the absorption lines. The work is of interest in connection with studies on the physical nature of active centers in heterogeneous catalysis.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ КРЕМНИЯ В ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЕ

Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик

Травление кремния, применяемое с целью очистки поверхности и придания ей нужной геометрической формы, играет важную роль в технологии полупроводниковых приборов. Качество травления и состояние поверхности кремния во многом определяют параметры приборов, а также их стабильность и надежность. В связи с этим большой практический интерес представляют вопросы электрохимического травления кремния.

Анодное поведение монокристаллического кремния изучалось в работах [1—3]. Было установлено, что анодное растворение кремния, так же как и германия, происходит с участием дырок, и на поляризационной кривой для кремния *n*-типа обнаруживается [3] ток насыщения (порядка 10^{-5} А/*см*^{2} в 5%-ной HF), связанный с недостатком дырок, потребляемых при электрохимической реакции. На основании расчетов величины предельного тока Флинн [3] пришел к заключению, что дырки, необходимые для процесса анодного растворения кремния, образуются главным образом в результате генерации в слое пространственного заряда.

Было также обнаружено [1,2], что в процессе анодного растворения в водных растворах HF на поверхности кремния *p*-типа образуется толстая аморфная пленка, имеющая высокое удельное сопротивление. По мнению Тарнера, она содержит в себе различные неустойчивые в водных растворах кремнефтористые соединения двухвалентного кремния, которые окисляются ионами H^+ до соединений четырехвалентного кремния. Эта пленка существует на поверхности кремниевого анода до некоторой критической плотности тока ($10^{-1} \div 10^{-2}$ А/*см*^{2}) и затем разрушается. Конечным продуктом анодного растворения в HF является кремнефтористоводородная кислота.

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучался процесс анодного растворения кремния *p*- и *n*-типа с удельным сопротивлением приблизительно 10 Ω *см* в 2,5 *N* HF при 20° методом поляризационных и емкостных измерений.

Кристаллографическая ориентация всех образцов кремния 111, время жизни неосновных носителей 30—40 μ сек. Электролизер и все детали электролитической ячейки были изготовлены из тефлона. Измерение потенциалов производилось против насыщенного каломельного полуэлемента с последующим пересчетом на водородную шкалу. Омический контакт с кремнием создавался методом электролитического родирования.

Перед каждым опытом поверхность кремниевого анода обрабатывалась в смеси HF и HNO_3 (1÷2) и далее в 42%-ной HF. Для получения кривых потенциал — время использовался осциллограф ЭНО-1. Емкостные измерения производились по методике, описанной в работе [4].

Кремний как *p*-, так и *n*-типа анодно растворяется в водных растворах плавиковой кислоты и ее солей. На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые для кремния *p*- и *n*-типа в интервале плотностей тока 10^{-6} — 10^{-2} А/*см*^{2}. Кривая *1*, характеризующая анодное поведение кремния *n*-типа, имеет ясно выраженный предельный ток, который не наблюда-

ется для кремния p-типа (кривая *2*). Для последнего зависимость φ—lg I в интервале плотностей тока $10^{-6}-5\cdot10^{-3}$ А/*см*^{2} имеет линейный характер с коэффициентом наклона $b\approx0{,}1$ V.

Из рис. 1 видно, что при потенциалах меньше 0,1 V анодное поведение кремния p- и n-типа идентично. При более положительных потенциалах электродный процесс становится зависимым от типа проводимости кремния.

Процесс анодного растворения кремния, так же как и германия, должен зависеть от концентрации дырок на поверхности раздела полупроводник—электролит. Поэтому предельный ток, наблюдаемый у кремния n-типа при потенциалах выше 0,1 V,— это ток насыщения дырок, потребляе-

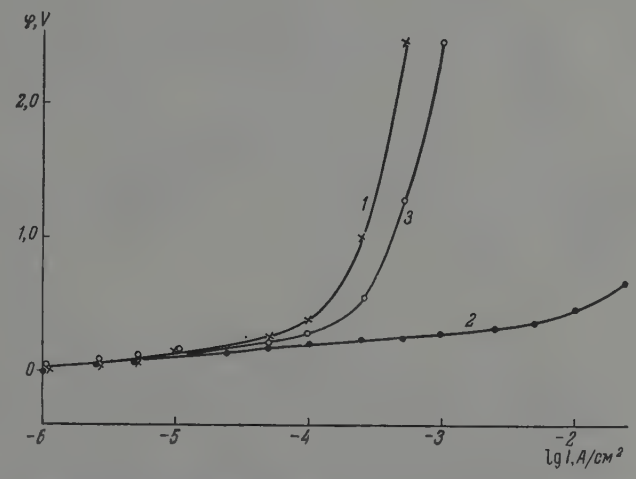


Рис. 1. Анодная поляризация при растворении кремния: *1* — кремний n-типа в 2,5 N HF; *2*—кремний p-типа в 2,5 N HF; *3* — кремний n-типа в 2,5N HF + 0,05 N $K_3Fe(CN)_6$

мых при электрохимической реакции. Для кремния p-типа дырки являются основными носителями тока, их концентрация велика, и ток насыщения дырок отсутствует (кривая *2*).

Найденная величина тока насыщения для кремния n-типа (10^{-4} А/*см*^{2}) подтверждает предположение Флинна [3] о том, что дырки, потребляемые при анодной реакции, образуются главным образом в результате генерации в слое пространственного заряда, а не в массе полупроводника. Действительно, расчеты величины тока насыщения показывают, что если бы дырки доставлялись к поверхности электрода из объема полупроводника, то величина предельного тока диффузии должна была бы составлять 10^{-7} — 10^{-8} А/*см*^{2}. Практически же ток насыщения наблюдается при значительно более высоких плотностях тока ($\sim 10^{-4}$ А/*см*^{2}).

Таким образом, кривые рис. 1 показывают, что процесс анодного растворения кремния, как и процесс растворения германия, определяется числом дырок на границе раздела кремний—электролит. Поэтому всякие процессы, способствующие увеличению числа дырок в приэлектродном слое: инъекция дырок, освещение электрода, повышение температуры и т. п., должны приводить к уменьшению поляризации электрода — кремния n-типа.

Геришер и Бек [5] показали, что при введении в электролит окислителей, последние способны восстановливаться, захватывая электроны из валентной зоны германия. Образующиеся при этом дырки облегчают про-

цесс анодного растворения. Аналогичное явление наблюдается и на кремнии. Введение в раствор $K_3Fe(CN)_6$ (кривая *3* рис. 1) заметно увеличивает ток насыщения на кремнии *n*-типа.

Уже при визуальном наблюдении кремниевых электродов после анодного растворения можно обнаружить, что на поверхности кремния *n*- и *p*-типа образуется окисная пленка, различная по своему составу. На кремнии *p*-типа эта пленка имеет темный цвет, почти не реагирует с концентрированной HF, но легко растворяется в холодном растворе KOH с бурным выделением водорода. На кремнии *n*-типа пленка гораздо более тонкая, почти не взаимодействующая с KOH, но легко растворяющаяся в концентрированной HF. По-видимому, в составе пленки кремния *p*-типа преобладают двухвалентные, а *n*-типа — четырехвалентные соединения кремния.

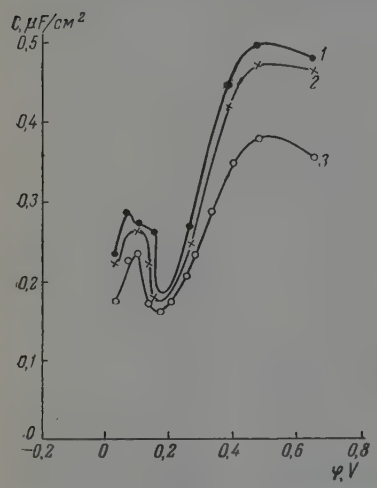


Рис. 2

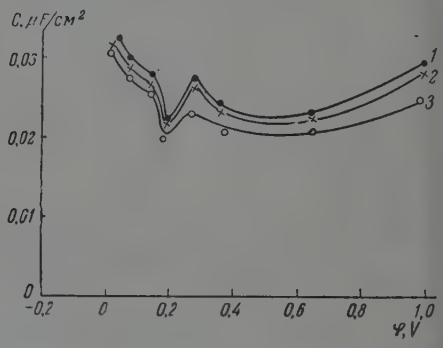


Рис. 3

Рис. 2. Дифференциальная емкость для кремния *p*-типа в 2,5 *N* HF на различных частотах: *1* — 200 *гц*; *2* — 1000 *гц*; *3* — на частоте 10 000 *гц*

Рис. 3. Дифференциальная емкость для кремния *n*-типа в 2,5 *N* HF на различных частотах: *1* — 200 *гц*; *2* — 1000 *гц*; *3* — 10 000 *гц*

Наличие на поверхности кремния окисных пленок можно обнаружить также осциллографическим методом. Такие пленки не могут не оказывать существенного влияния на кинетику анодного растворения кремния.

Для изучения состояния поверхности кремниевого анода были измерены емкость двойного слоя при различных положительных потенциалах и изменение потенциала электрода во времени при переключении поляризующего тока с катодного направления на анодное.

На рис. 2 и 3 приведены кривые дифференциальной емкости кремниевого анода *p*- и *n*-типа в 2,5 *N* HF на частотах 200, 1000, 10 000 *гц*.

Внешне эти кривые напоминают *c* —φ кривые для германиевого анода [4]. Однако значения емкости здесь значительно ниже. Для кремниевого электрода, так же как и для германиевого, величина емкости сильно зависит от типа проводимости полупроводника. Для кремния *p*-типа (рис. 2) она примерно на порядок выше, чем для *n*-типа (рис. 3). Это явление, очевидно, связано с различием ширины обедненной зоны. Кремний электронного типа проводимости обладает большей шириной зоны, обедненной носителями тока, по сравнению с кремнием дырочного типа. Увеличение ширины обедненной зоны можно рассматривать как увеличение расстояния между обкладками конденсатора, поэтому емкость, измеренная для кремниевого анода *p*-типа, будет выше, чем для кремния *n*-типа.

Более низкие значения величины емкости для кремния, по сравнению с германием, связаны, по-видимому, с большей шириной запрещенной зоны и с меньшей равновесной концентрацией носителей в кремнии, а также с более высокой степенью окисленности кремниевого анода.

c — φ кривые для кремния p-типа (для всех трех частот) имеют ясно выраженный минимум при потенциале порядка 0,2 V против нормального водородного электрода. При $\varphi \approx 0{,}5$ V емкость достигает максимальной величины и затем начинает падать. Это же явление наблюдается и для германиевого электрода [4].

На кремнии n-типа минимум при потенциале 0,2 V сохраняется, но резкого увеличения емкости после него не наблюдается.

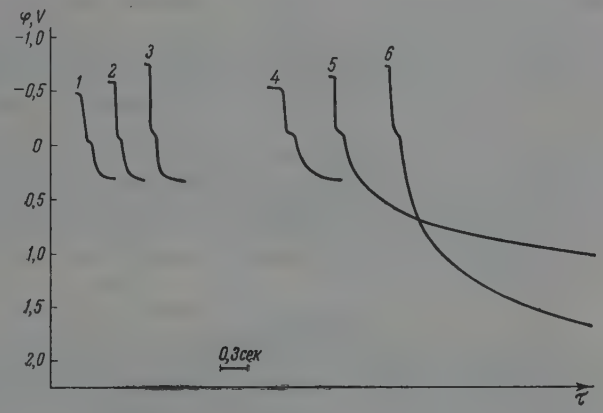


Рис. 4. Электродные потенциалы при переключении направления тока с катодного на анодное: *1* — кремний p-типа $I=10^{-4}$ А/*см*^{2}; *2*—кремний p-типа $I = 2\cdot10^{-4}$А/*см*^{2}; *3* — кремний p-типа $I = 5\cdot10^{-4}$ А/*см*^{2}; *4* — кремний n-типа $I = 10^{-4}$ А/*см*^{2}; *5* — кремний n-типа $I = 2\cdot10^{-4}$ А/*см*^{2}; *6* — кремний n-типа $I = 5\cdot10^{-5}$ А/*см*^{2}

На рис. 4 показаны осциллограммы изменения потенциала при переключении тока с катодного направления на анодное. На кривых для кремния p-типа (кривые *1—3*) заметны две задержки при потенциалах ~ 0 и $\sim$0,25 V. Длина первой задержки увеличивается со временем предварительной катодной поляризации. Длина второй задержки не зависит от этого фактора. Существование задержки при потенциале ~ 0 связано со снятием адсорбированного водорода на поверхности кремния. Вторая задержка, очевидно, вызвана посадкой кислорода. Область между задержками соответствует заряжению двойного слоя. Следует отметить, что потенциал второй задержки не зависит от применяемой плотности тока.

Можно предположить, что при потенциалах, несколько меньших 0,2 V, начинается электрохимическая адсорбция кислорода поверхностью кремния, проводящая к снижению дифференциальной емкости. Резкий подъем кривой емкости для кремния p-типа (рис. 2) при потенциале выше 0,2 V может быть объяснен значительным увеличением скорости электрохимической реакции растворения кремния (псевдоемкость). В пользу этого говорит наблюдающаяся некоторая дисперсия емкости и отсутствие такого подъема на кривой для кремния n-типа (рис. 3), где скорость реакции при потенциале выше 0,1 V резко замедляется из-за нехватки дырок. Наблюдающееся при 0,4—0,5 V падение емкости (рис. 3) или замедление ее роста (рис. 2), по-видимому, связано с началом образования слоя фазового окисла. Этот вывод согласуется, как уже было отмечено выше, с визуальным наблюдением. Зависимость φ—$\lg I$ для кремния p-типа отклоняется от

линейного вида, именно при потенциале ~ 0,4 V, что также соответствует предположению о наличии при этих условиях фазового окисла на поверхности кремния.

Существование различных по химическому составу окисных соединений на поверхности кремниевого электрода *p*- и *n*-типа находит свое отражение на кривых рис. 4. Для кремния *n*-типа характерен более длительный рост анодного потенциала во времени (кривые *4—6*). Это связано с тем, что анод из кремния *n*-типа из-за нехватки дырок приобратает высокий потенциал, ведущий к образованию фазового окисла, уже при таких плотностях тока, при которых на кремнии *p*-типа имеет место только электрохимическая адсорбция кислорода.

По-видимому, первичным актом процесса анодного растворения кремния является электрохимическое окисление поверхности электрода; последующая стадия — переход в раствор образовавшихся поверхностных кремнефтористокислородных соединений; последняя стадия лимитируется числом дырок на поверхности полупроводника, граничащей с электролитом.

В случае, если дырок нехватает, как это имеет место для кремния *n*-типа, то переход в раствор поверхностных кремнекислородных комплексов затрудняется, а электрохимическое окисление поверхности электрода не тормозится. Вероятно это и является причиной преобладания в составе фазовых окислов на кремнии *n*-типа четырехвалентных, а на *p*-типе — двухвалентных соединений кремния.

Выводы

1. Методом поляризационных и емкостных измерений изучался процесс анодного растворения кремния *p*- и *n*-типа в 2,5 *N* растворе плавиковой кислоты. Показано, что кинетика анодного растворения кремния лимитируется генерацией дырок в слое пространственного заряда полупроводника на границе с электролитом.

2. Найдено, что дифференциальная емкость кремниевого электрода значительно ниже, чем германиевого, причем большая ширина зоны пространственного заряда на *n*-типе кремния приводит к меньшим величинам дифференциальной емкости по сравнению с *p*-типом.

3. Показано, что на кремнии *p*- и *n*-типа при одной и той же плотности тока образуются различные по составу поверхностные фазовые окислы. Сделано предположение о потенциалах их образования.

Поступила
10.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Uhlir, Bell System Techn. J., 35, 333, 1956.
2. Turner, J. Electrochem. Soc., 105, 402, 1958.
3. Flynn, J. Electrochem. Soc., 105, 715, 1958.
4. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 33, 441, 1959.
5. Gerisher, Beck, Z. phys. Chem., (N. F.), 13, 389, 1957.

ANODIC DISSOLUTION OF SILICON IN HYDROFLUORIC ACID

***E. A. Efimov* and *I. G. Erusalimchik* (*Moscow*)**

Summary

The kinetics of the anodic dissolution of silicon in 2.5 *N* HF have been studied by the method of polarization curves, differential capacity curves and potential-time oscillograms. It has been shown that the anodic solution of silicon in 2.5 *N* HF has a limiting stage of the generation of holes in the spatial charge layer of the semiconductor. The addition of oxidizing agents to the electrolyte has been shown to lead to an increase in saturation current for the π - type of silicon. At the surface of both *p* and π types of silicon electrochemical adsorption of oxygen takes place at a potential of ~0.2 V. At higher positive potentials oxide phases form at the surface, their compositions varying for the p and π types.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ БУТАНА С КИСЛОРОДОМ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ПОВЕРХНОСТИ

В. А. Полуэктов, С. Я. Пшежецкий и В. М. Чередниченко

Второй предел по давлению при воспламенении углеводородов с кислородом наблюдался у метана и этана [1,2]; у высших углеводородов второй предел был обнаружен только при окислении воздухом [2а].

Полученные в некоторых работах [3—5] данные указывали на то, что происхождение второго предела у этих углеводородов связано с догоранием CO. Так, полуостров воспламенения метана и этана лежит примерно в той же области, что и полуостров для CO. При введении поверхности, катализирующей горение CO, второй предел не наблюдался [3].

Если возникновение второго предела при горении углеводородов связано с догоранием CO, то он должен был бы наблюдаться также и у других гомологов метана.

В этой статье излагаются некоторые данные, относящиеся к пределам воспламенения бутана с кислородом и влиянию на них поверхности. Эти данные показывают, что при воспламенении бутана также наблюдается второй предел. «Полуостров» воспламенения бутана лежит примерно при том же давлении, но при несколько более низкой температуре, что и для метана и этана.

Экспериментальная часть

Методика. Кислород получался электролизом воды, тщательно очищался от примесей и высушивался. Бутан очищался от непредельных углеводородов пропусканием через колонки с серной кислотой и сушился. По данным разгонки на колонке Подбильняка в бутане содержалось 0,2% этана и 0,1% пропана.

Реакционный сосуд имел цилиндрическую форму (диаметр 2,9 *см*, длина 17,0 *см*) и был изготовлен из кварца. Величина поверхности варьировалась заполнением сосуда кварцевыми трубками длиной 1,5 — 2,0 *см*, с внутренним диаметром 0,3 — 0,4 *см*; толщина трубок была 0,1 *см*. Перед опытом бутан и кислород перемешивались. Смесь имела стехиометрический состав. Дозировка смеси производилась по давлению с точностью $\pm$ 0,5 *мм* рт. ст. Температура стенок сосуда поддерживалась постоянной в пределах $\pm$ 0,5. Период индукции измерялся с точностью $\pm$ 0,1 сек.

Результаты измерений. Результаты измерений приведены на рис. 1. Кривая *1* характеризует положение пределов в пустом сосуде; кривые *2* — *4* — положение пределов при заполнении сосуда насадкой в возрастающем количестве. Из рисунка видно, что второй предел лежит примерно при тех же давлениях, но при несколько более низкой температуре, чем в случае метана и этана. С увеличением поверхности насадки предел смещается в область более высоких давлений и температур, причем второй предел постепенно исчезает.

Введение насадки увеличивает период индукции воспламенения. Зависимость последнего от величины поверхности приведена на рис. 2. Данные относятся к давлению 140 *мм* рт. ст. и 600°.

Введение насадки эквивалентно эффективному уменьшению диаметра сосуда. Зависимость τ от величины поверхности насадки находится в качественном соответствии с зависимостью периода индукции воспламенения от диаметра сосуда для разветвленных цепных реакций — при обрыве цепей на стенке.

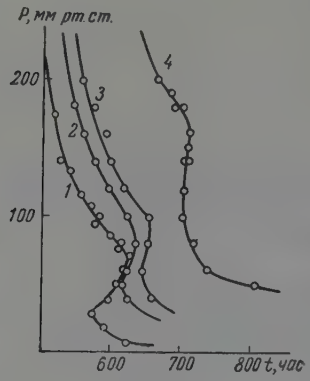


Рис. 1

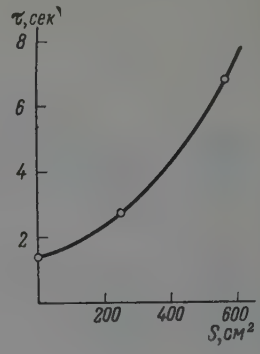


Рис. 2

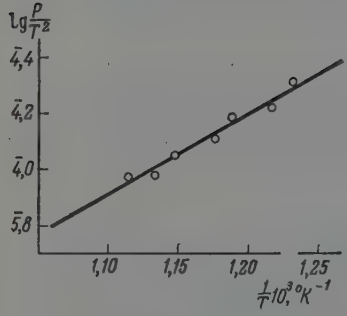


Рис. 3

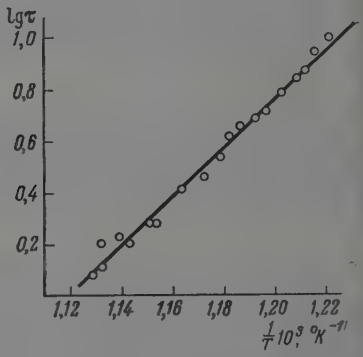


Рис. 4

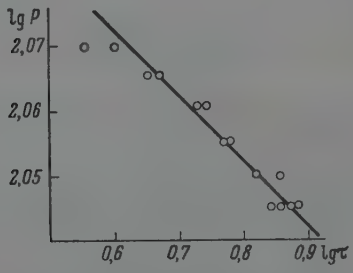


Рис. 5

Рис. 1. Пределы воспламенения стехиометрической смеси бутана с кислородом: *1* — в пустом сосуде; *2* — поверхность насадки 302 *см*²; *3* — поверхность насадки 574 *см*²; *4* — поверхность насадки 864 *см*²

Рис. 2. Зависимость периода индукции воспламенения от величины поверхности

Рис. 3. Зависимость давления на пределе воспламенения от температуры

Рис. 4. Зависимость периода индукции от температуры при давлении 123 *мм* рт. ст.

Рис. 5. Зависимость периода индукции от давления при 568°

Таким образом, смещение предела, по-видимому, связано с замедлением цепной реакции, обусловленным возрастанием обрыва цепей на поверхности насадки по мере увеличения ее количества. Что касается второго предела, то возможно, что причина его исчезновения связана также с увеличением обрыва на поверхности *.

На рис. 3 приведена зависимость $\lg \frac{P}{T^2} \div \frac{10^3}{T}$ для верхней части кривой *1* рис. 1; график показывает, что выполняется зависимость

$$\lg \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B, \qquad (1)$$

требуемая теорией теплового воспламенения. То же имеет место для верхних частей кривых *2*, *3* и *4*.

Выполняется также зависимость между периодом индукции воспламенения и давлением, а также между периодом индукции и температурой, вытекающая из приближенного уравнения Н. Н. Семенова:

$$\tau p^n e^{-E/RT} \approx \text{const}. \qquad (2)$$

Эти данные приведены на рис. 4 и 5.

Поверхность насадки, *см*²	Порядок реакции, *n*	Энергия активации *E* по ур-нию (1)	Энергия активации *E* по ур-нию (2)
0	2	40 000	42 000
302	2,3	42 000	43 000
574	2,2	43 000	45 000

Выполняемость равенств (1) и (2) позволяет рассчитать энергию активации и порядок реакции из наклона прямых, приведенных на рис. 3, 4 и 5.

Результаты расчета для верхних частей кривых *1*, *2* и *3* рис. 1 приведены в таблице

Как видно из приведенных величин, насадка не изменяет порядка реакции и величины эффективной энергии активации. Полученные значения для *n* и *E* согласуются с величинами, найденными для воспламенения бутана в работе С. А. Каменецкой, С. Я. Пшежецкого, Н. А. Славинской [7] ($E = 4{,}4$ *ккал*; $n = 2$—$2{,}5$).

Обработка данных, относящихся к нижней части кривых *3* и *4* рис. 1, дает $n = 2$ и для энергии активации 98 и 92 *ккал*. Эти значения близки к величинам, установленным А. В. Загулиным [8] для метана, этана и пропана (97 *ккал*).

Таким образом, в высокотемпературной области для различных углеводородов получается приблизительно одинаковое значение энергии активации, в то время как при температурах ниже 600° энергия активации понижается с увеличением молекулярного веса углеводорода. Следует отметить, что периоды индукции внутри «полуострова» воспламенения велики и доходят до нескольких минут.

Как уже отмечалось в литературе, это может быть обусловлено увеличением с ростом температуры роли термического расщепления углеводородов при образовании активных центров цепной реакции.

Выводы

1. Исследованы пределы и период индукции воспламенения бутана с кислородом. Наблюден второй предел по давлению в области температур 550—600°.

---

* Как следует из данных Пиза [6], введение кварцевой насадки уменьшает образование CO при окислении углеводородов. Возможно, что это оказывает влияние на наблюдаемые изменения.

2. Введение насадки сдвигает положение пределов в сторону ее высоких температур и давлений и изменяет форму пределов. С увеличением величины поверхности и ее доступности второй предел постепенно исчезает. С увеличением количества насадки возрастает период индукции воспламенения.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
10.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман и А. И. Сербинов, Ж. физ. химии, 6, 75, 1952.
2. А. Ковальский и П. Садовников, Ж. физ. химии, 6, 272, 1932.
2a. P. Dugleux, E. Fréling, Colloque internat, sur la cinetique. Paris, 1948. p. 459.
3. П. Садовников, Phys. Z. Sowietunion, 4, 738, 1933.
4. М. Б. Нейман и А. И. Сербинов, Phys. Z. Sowietunion, 1, 536, 1932; 4, 433, 1933.
5. К. К. Андреев и М. Б. Нейман, Phys. Z. Sowietunion, 4, 14, 1933.
6. R. Pease, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1839, 1929.
7. С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий, Н. А. Славянская, Ж. физ. химии, 32, 2431, 1958.
8. А. В. Загулин, Z. phys. Chem., B. I, 275, 1928.

CRITICAL CONDITIONS OF INFLAMMABILITY OF BUTANE WITH OXYGEN AND THE EFFECT OF SURFACE UPON THEM

V. A. Poluektov, S. Ya. Pshezhetskiĭ and *V. M. Cherednichenko*

(Moscow)

Summary

The limits and induction period of inflammation of butane and oxygen have been investigated. A second inflammation limit has been observed in the temperature region 550—600° C. Increase in size of the surface area by introducing a filler shifts the position of the limits in the direction of high temperatures and pressures and changes the shape of the limits. With increase in surface area the second limit gradually disappears and the induction period increases.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЦИНКА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Г. А. Емельяненко

С. В. Горбачевым и Е. И. Старостенко установлено, что, подобно меди, при электроосаждении цинка из растворов сернокислого цинка наблюдается аномальная (с экстремумами или нелинейностью) зависимость логарифма плотности тока lg i от обратной величины абсолютной температуры. Возникновение температурных аномалий было объяснено ими проявлением фазовой поляризации [1].

Детальное изучение электроосаждения меди показало, что аномалия обусловлена пассивированием поверхности электрода из-за образования на ней Cu_2O [2].

Было высказано предположение, что в случае других металлов аномальное влияние температуры на скорость электролиза также может быть связано с определенными химическими изменениями, протекающими на поверхности металла [3].

Этот взгляд подтверждается в работе [4], в которой температурные аномалии для цинка и других металлов в присутствии галоид-ионов объясняются образованием поверхностных соединений между металлом и ионами галогенов.

Было найдено [5], что в присутствии ионов SO_4^{2-} скорость электролиза в зависимости от температуры проходит через максимум при 60°; в концентрированном растворе (свыше 0,25 M) максимум исчезает. Наличие максимума объясняется влиянием температуры на разрушение квазикристаллической структуры воды, стабилизированной многозарядными и малого размера ионами SO_4^{2-}.

Ввиду противоречивости экспериментальных данных и теоретических представлений в работах по влиянию температуры на скорость электроосаждения цинка нами было проведено изучение данного процесса методом измерения поляризации катода $\Delta\varphi$ во времени t при заданных токах, и тока во времени при заданных поляризациях катода.

Экспериментальная часть

Исследованию были подвергнуты 0,05 и 1,0 M растворы $ZnSO_4$. Для изучения влияния температуры на скорость электролиза был использован электролизер, описанный в работе [3]. Перед каждым опытом поверхность плоского платинового катода (2 *см*²) и платинового электрода сравнения покрывались плотным осадком электролитического цинка из электролита состава (*г/л*): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$—215, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$—30, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — 100, в течение 15 мин. при плотности тока 10 mA/*см*². Такая подготовка электродов обеспечивала достаточное постоянство величины поверхности, ее чистоту и активность. Электроды после промывки дистиллированной водой быстро переносились в измерительную ячейку. Как показали специально поставленные опыты, даже минутная выдержка влажного электрода на воздухе приводит уже к пассивированию поверхности цинка кислородом. Анодами служили впаянные в сосуд платиновые пластинки (~ 4 *см*²), покрытые электролитическим цинком.

Перед опытом и после опыта потенциометром измерялась разность потенциалов между катодом и таким же электродом сравнения. При соблюдении вышеуказанной подготовки она изменялась в пределах 1—2 mV.

Поверхность катода подводилась практически вплотную к капилляру электролитического ключа. Если электрод находился на некотором расстоянии от капилляра, то

вносились значительные ошибки в измеряемую поляризацию из-за омического падения потенциала в прикатодном слое, и результаты становились плохо воспроизводимыми. В особенности это имело место при повышенных плотностях тока, когда прикатодный слой обедняется ионами металла. Поэтому особое внимание уделялось электролитическому соединению катода с электродом сравнения.

Регулирование постоянства тока и поляризации производилось при помощи обычных схем с омическими сопротивлениями, описанными в [6]. Плотность тока рассчитывалась на видимую поверхность катода с компактным цинком.

Была поставлена также серия опытов по измерению потенциала цинка в 0,1 *M* KOH при 18—20° с активной поверхностью и с выдержанной в 0,05 *M* $ZnSO_4$ при различных температурах. В этих опытах электродом сравнения являлся окиспортутный электрод с 0,1 *M* KOH, потенциал которого по нашим измерениям был равен 0,175 V (н. в. э.).

В табл. 1 представлены данные измерений поляризации цинкового катода в 0,05 *M* $ZnSO_4$ в зависимости от температуры при различных временах от начала электролиза при заданном токе.

На рис. 1 приведены кривые изменения плотности тока во времени при 20 mV для 0,05 *M* $ZnSO_4$. Аналогичные кривые $i—t$ получены при 10 и 15 mV для 0,05 *M* $ZnSO_4$ и при 22 mV для 1,0 *M* $ZnSO_4$. Только при повышенных поляризациях, например, 40 mV, в 1,0 *M* $ZnSO_4$ происходит не падение, а, наоборот, возрастание тока во времени (рис. 2).

Таблица 1

Зависимость $\Delta\varphi$ (mV) от температуры для 0,05 *M* $ZnSO_4$ при заданном токе

t, °C	0,1, mA/см², мин			2,0, mA/см², мин		
	5	10	20	5	10	20
20	20	22	24	45	43	43
30	16	16	17	36	37	41
40	10	11	12	28	28	29
50	4	4	5	21	21	22
60	5	5	5	15	15	16
70	2	2	2	10	11	12

Для установления наличия концентрационной поляризации нами был использован метод определения зависимости $\lg(i - i_c)$, где i_c — стационарный ток электролиза [7]. Согласно [7] при концентрационной поляризации $\lg(i - i_c)$ должен находится в линейной зависимости от времени электролиза. Для исследованных нами электролитов, не содержащих фона, необходим также учет переноса вещества миграцией. Это может быть сделано введением поправочного к плотности тока множителя $(1 - n_к)$, где $n_к$ — число переноса катиона металла. В этом случае также должна соблюдаться линейность зависимости $\lg(i - i_c) - t$.

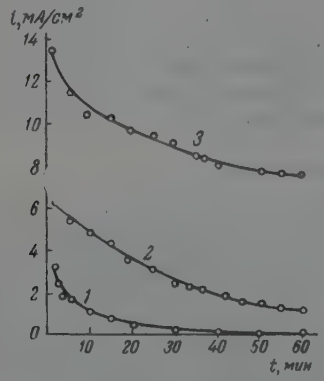


Рис. 1

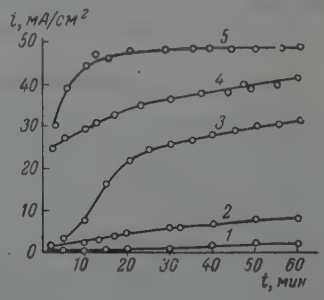


Рис. 2

Рис. 1. Изменение плотности тока во времени при поляризации 20 mV (0,05 *M* $ZnSO_4$) : *1* — 30°; *2* — 50°; *3* — 70°

Рис. 2. Изменение плотности тока во времени при поляризации 40 mV (1,0 *M* $ZnSO_4$) : *1* — 22°; *2* — 30°; *3* — 40°; *4* — 50°; *5* — 70°

На рис. 3 для примера приведены графики зависимости lg $(i - i_c)$ от t при 20 mV для 0,05 M $ZnSO_4$. За i_c принят ток для 60 мин. электролиза.

На рис. 4—6 приведены зависимости lg i от $1/T$ для различных времен от начала электролиза при поляризациях катода соответственно 10 и 20 mV для 0,05 M $ZnSO_4$ и 22 mV для 1,0 M $ZnSO_4$.

В табл. 2 представлены данные о наличии изгиба, зависимости lg$i$ от $1/T$ и характере его, а также примерные значения энергии активации процесса катодного осаждения цинка из исследованных растворов.

Таблица 2

Электролит	Время электролиза, мин.	Поляризация, mV	Наличие изгиба lg i — $1/T$ и его характер	Энергия активации (*ккал*) при температурах	
				ниже изгиба	выше изгиба
0,05 M $ZnSO_4$	5	10	Нет	11	11
	20		45°; от оси $1/T$	6	11
	60		55°; от оси $1/T$	4	21
	5	15	40°; от оси $1/T$	17	10
	20		Нет	16	16
	60		45°; от оси $1/T$	8	28
	5	20	40°; к оси $1/T$	18	7
	20		40°; к оси $1/T$	19	12
	60		35°; от оси $1/T$	8	22
1,0 M $ZnSO_4$	5	22	Нет	11	11
	20		»	11	11
	60		45°; от оси $1/T$	10	14
	5	40	50°; к оси $1/T$	23	4
	20		45°; то же	24	4
	60		40°; » »	29	4

Обсуждение результатов

Д. И. Менделеев установил, что кажущиеся молярные объемы ряда электролитов проходят через максимум в интервале температур 50—60°, названный им характерной температурой. Ряд свойств воды и растворов электролитов претерпевает существенное изменение в области характерной температуры, вызванное, по-видимому, структурными преобразованиями воды [8]. Влияние последних происходит в различных направлениях. Так, например, в отличие от кажущихся молярных объемов, удельная электропроводность претерпевает изгиб в области характерной температуры [8].

Значительный интерес представляет влияние изменения свойств воды на кинетику электродных процессов, которое может быть установлено только на основании всестороннего исследования каждого конкретного процесса в отдельности.

А. В. Памфиловым и А. И. Цинман [9] было показано, что для электроосаждения свинца из растворов простых солей имеет место изгиб lg i — $1/T$ при характерной температуре, сопровождающийся снижением энергии активации данного процесса. Поскольку такое же изменение обнаруживает и зависимость логарифма удельной электропроводности от $1/T$, а осаждение свинца из данных растворов сопровождается значительной величиной концентрационной поляризации, то указанная зависимость lg i от $1/T$ была поставлена в связь электропроводностью [8].

В случае меди [2] при переходе через характерную температуру (45—50°) lg$i$ — $1/T$ проходит через максимум, обусловленный пассивированием поверхности меди благодаря образованию на ней Cu_2O.

Для цинка, как это следует из данных табл. 1, поляризация катода при повышении температуры претерпевает изменения при температурах 45—55°.

В условиях электролиза при заданном токе поляризация мало изменяется во времени, и метод $\Delta\varphi - t$ не позволяет вскрыть сущность кинетики процесса.

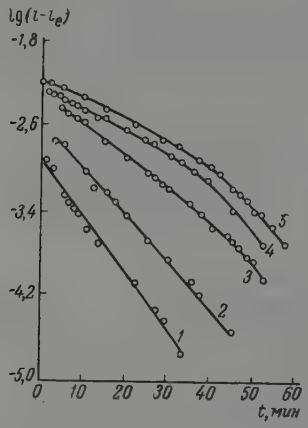


Рис. 3. Зависимость lg $(i - i_c)$—t при 20 mV для 0,05 M $ZnSO_4$: *1* — 20°; *2* — 30°; *3* — 40°; *4* — 50°; *5* — 60°

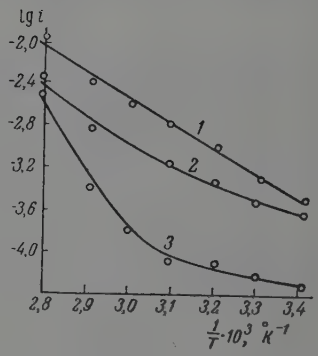


Рис. 4. Зависимость lg i от $1/T$ при 10 mV для 0,05 M $ZnSO_4$: *1* — 5; *2* — 20 и *3* — 60 мин. от начала электролиза

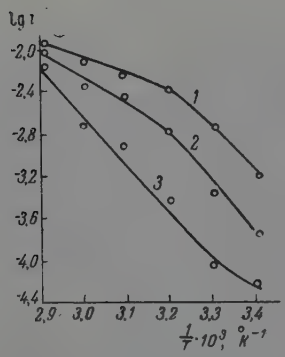


Рис. 5. Зависимость lg i от $1/T$ при 20 mV для 0,05 M $ZnSO_4$: *1* — 5; *2* — 20 и 3 — 60 мин. от начала электролиза

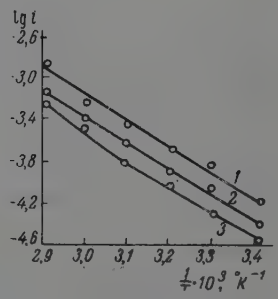


Рис. 6. Зависимость lg i от $1/T$ при 22 mV для 1,0 M $ZnSO_4$: *1* — 5; *2* — 20 и *3* — 60 мин. от начала электролиза

Метод развертки тока во времени (рис. 1) показывает, что при постоянной поляризации катода плотность тока уменьшается во времени и только по истечении 60 мин. от начала электролиза приближается к установившимся значениям. В особенности, значительное падение тока во времени происходит при повышенных температурах. Противоположный ход кривых i—t наблюдается при повышенных поляризациях катода в 1,0 M $ZnSO_4$ (рис. 2).

Естественно предполагать, что падение тока во времени вызвано, в первую очередь, обеднением прикатодного слоя разряжающимися ионами цинка. Действительно, при достаточно высоких поляризациях катода и при температурах ниже изгиба $\lg i - 1/T$ (рис. 3) $\lg (i - i_c)$ находится практически в линейной зависимости от времени электролиза. Отклонение от линейной зависимости сказывается тем сильнее, чем ниже поляризация электрода. Особенно оно проявляется при температурах выше характерной температуры, когда происходит изгиб зависимости $\lg i - 1/T$ от оси $1/T$ (рис. 4—6).

Из наличия линейности $\lg (i - i_c) - t$ можно заключить, что снижение энергии активации процесса (табл. 2) во времени или при переходе через характерную температуру (изгиб $\lg i - 1/T$ к оси $1/T$) обусловлено уменьшением доли электрохимической поляризации и увеличением доли концентрационной поляризации в измеряемой общей величине поляризации электрода. Последнее было отмечено нами ранее для случая электролиза медных сернокислотных электролитов [3].

В начальные моменты электролиза и в условиях, когда еще не играет существенной роли указанное перераспределение поляризации, реализуются значительные величины энергии активации процесса как при малых, так и при повышенных температурах. При этом соблюдается свойственная электрохимической поляризации линейность зависимости $\lg i$ от $1/T$. С увеличением отрицательного потенциала электрода энергия активации процесса увеличивается (см. в табл. 2 данные об энергиях активации для 5 мин. электролиза при температурах ниже изгиба $\lg i - 1/T$). Причина этого эффекта требует своего объяснения. Возможно, что он связан с десорбцией ионов SO_4^{2-} с поверхности катода или с адсорбцией ионов водорода на поверхности электрода, усиливающейся с увеличением отрицательного потенциала, в результате чего происходит сдвиг ψ_1-потенциала в положительную сторону, обусловливающий торможение процесса. Нуждается также в специальном изучении влияние структурных преобразований воды в прикатодном слое на электрохимическую поляризацию, на вышеизложенное перераспределение поляризации с увеличением температуры.

При переходе через характерную температуру, когда наступают структурные преобразования воды, наблюдаются сильные отклонения от линейной зависимости $\lg (i - i_c) - t$ и возрастание энергии активации процесса во времени при постоянной поляризации электрода, которые не укладываются в рамки электрохимической и концентрационной поляризаций. В ряде случаев изгиб $\lg i - 1/T$ к оси $1/T$ сменяется изгибом от оси $1/T$. Эти данные указывают на вступление в действие дополнительного торможения процесса. Это торможение, по нашим предположениям, обусловлено пассивированием поверхности цинка вследствие его взаимодействия с водой, особенно усиливающегося при переходе через характерную температуру. Это усиление, вероятно, происходит благодаря повышению химической активности воды, вызванному разрушением ее квазикристаллической структуры.

Этим также можно объяснить обнаруженное нами резкое увеличение скорости образования Cu_2O при переходе через характерную температуру вследствие гидролиза ионов Cu^+, образующихся при окислении меди ионами Cu^{2+} [2].

При повышенных поляризациях электрода в концентрированном растворе (1,0 M $ZnSO_4$) пассивирование поверхности преодолевается, что приводит к возрастанию тока во времени при заданной поляризации катода (рис. 2).

При увеличении температуры со временем проявляется, по-видимому, противоположное действие следующих факторов, на которые влияют структурные преобразования воды.

С одной стороны, уменьшение доли электрохимической поляризации и увеличение доли концентрационной поляризации в измеряемой общей величине поляризации электрода, что ведет к снижению энергии активации процесса и, следовательно, к изгибу кривых $\lg i - 1/T$ к оси $1/T$.

С другой стороны, пассивирование поверхности металла, обусловливающее повышение энергии активации, что ведет к изгибу зависимости $\lg i - 1/T$ от оси $1/T$.

Характер кривых $\lg i - 1/T$ со временем становится зависящим от того, какой из этих факторов является преобладающим. Когда влияние обоих факторов компенсируется, зависимость $\lg i - 1/T$ становится линейной (например, при 15 mV и 20 мин. электролиза в 0,05 M $ZnSO_4$).

По данным [10] при коррозии цинка в нейтральном и слабокислых растворах на его поверхности образуется $Zn(OH)_2$, растворимость которой ниже, чем ZnO и $ZnCO_3$ [11]. Причем при повышении температуры pH начала образования гидроокиси сдвигается к более низким значениям [12]. Имеется также указание на образование ZnO на поверхности цинка в воде, содержащей и не содержащей растворенный кислород [13]. Обнаружено пассивирование цинка кислородом воздуха из-за образования ZnO [14].

Эти и другие имеющиеся в литературе данные указывают на возможность образования в наших условиях $Zn(OH)_2$ или ZnO или наличия такого взаимодействия цинка с водой, которое находится на пути образования этих соединений.

Можно было бы предполагать, что изменение свойств воды при переходе через характерную температуру приводит к изменению структуры гидратных комплексов цинка в растворе, возникающему по мере связывания гидроокислов воды. Однако на перенапряжение при выделении цинка не влияет pH раствора [15].

С целью получить предварительные данные о природе пассивирования поверхности цинка нами был измерен потенциал цинка в 0,1 M KOH со свежеосажденным цинком и выдержанным в 0,05 M $ZnSO_4$ в течение 30 мин. при различных температурах. При этом оказалось, что с повышением температуры потенциал электрода все более приближался к потенциалу системы $Zn/Zn(OH)_2$. Так, например, для цинка, выдержанного при 85°, потенциал равен $\sim -1{,}14$ V. Потенциал же системы $Zn/Zn(OH)_2 \cdot 0{,}1\ M$ KOH, вычисленный из термодинамических данных [16] с учетом активности ионов OH^-, равен $\sim -1{,}17$ V. Только при выдержке влажного электрода на воздухе в течение 1 мин. и более цинк принимал потенциал, равный $\sim -0{,}6 \div -0{,}5$ V, наблюдавшийся З. Я. Никитиной [14]. На основании этих данных можно предполагать, что пассивирование цинка обусловлено образованием $Zn(OH)_2$ или наличием такого взаимодействия цинка с водой, которое находится на пути образования этого соединения.

Для решения этого вопроса необходима постановка дальнейших экспериментальных исследований.

Выводы

1. Изучено влияние температуры на поляризацию и скорость процесса электросаждения цинка из сернокислых растворов.

2. Установлено, что поляризация катода при заданном токе с повышением температуры претерпевает изгиб в области характерной температуры.

3. Показано, что характер зависимости $\lg i$ от $1/T$ изменяется с поляризацией, временем электролиза, а также с температурой. В начальные моменты, когда процесс не осложнен значительной величиной концентрационной поляризации, соблюдается свойственная электрохимической поляризации линейность этой зависимости. Изгиб $\lg i - 1/T$ к оси $1/T$ объяснен уменьшением доли электрохимической поляризации и увеличением доли концентрационной поляризации в измеряемой общей величине поля-

ризации электрода, изгиб $\lg i - 1/T$ от оси $1/T$ — пассивированием поверхности цинка вследствие взаимодействия его с водой, зависящего, по-видимому, от структурных преобразований воды в прикатодном слое при переходе через характерную температуру.

4. Наблюдаемая при больших временах электролиза линейность $\lg i - 1/T$ обусловлена противоположным действием вышеуказанного перераспределения поляризации и пассивирования электрода.

5. Для определения наличия концентрационной поляризации применен метод нахождения зависимости $\lg (i - i_c)$ от времени электролиза. Показана линейность этой зависимости для электролитов, не содержащих фона, при различных температурах.

6. Высказаны предположения о причинах повышения энергии активации процесса при низких температурах с увеличением поляризации катода.

7. Получены предварительные данные о природе пассивирования цинка в растворах сернокислого цинка.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 11.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Ж. физ. химии, **26**, 787, 1952.
2. Г. А. Емельяненко. Докл. АН СССР, **105**, 1003, 1955; Ж. физ. химии, **32**, 2119, 2479, 1958.
3. Г. А. Емельяненко, Укр. хим. ж., **23**, 243, 1957.
4. В. С. Кузуб, Л. Г. Кузуб и Е. П. Ковсман, Хим. наука и пром-сть, **3**, 836, 1958.
5. В. С. Кузуб и Л. Г. Кузуб, Третья Укр. респ. конф. по физ. химии», Киев, 1958.
6. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов. Изд-во АН СССР, М., 1955.
7. Ю. К. Делимарский и А. В. Городыский, Докл. АН СССР, **114**, 1261, 1957.
8. О. М. Долгая, Укр. хим. ж., **24**, 427, 1958.
9. А. В. Памфилов и А. П. Цинман, Укр. хим. ж., 23, 168, 1957.
10. Тейндль, РЖХим, 35384, 1954; Арун, РЖХим, 13098, 1955.
11. Н. П. Жук, Ж. физ. химии, **32**, 2754, 1958.
12. П. Н. Коваленко, Ж. прикл. химии, **26**, 814, 1953.
13. K. Huber, D. Laske, Metalloberfläche, **11**, 217, 1957.
14. З. Я. Никитина, Ж. прикл. химии, **31**, 218, 1958.
15. З. А. Соловьева и О. А. Абраров, Ж. физ. химии, **30**, 1572, 1956.
16. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.

EFFECT OF TEMPERATURE OF THE RATE OF ELECTRODEPOSITION OF ZINC FROM SULFATE SOLUTIONS

G. A. Emel'yanenko (Dniepropetrovsk)

Summary

The effect of temperature on the polarization and rate of electrodeposition of zinc from sulfate solutions has been investigated. The cathodic polarization for a given current density has been found with rise in temperature to possess a point of inflexion in the region of a characteristic temperature. The nature of the $\lg i - 1/T$ function has been shown to change with the polarization, duration of electrolysis, and temperature. In the initial moments when the process is not complicated by large values of concentration polarization one may observe the linearity of this relation characteristic of electrochemical polarization. The bending of $\lg i - 1/T$ towards the $1/T$ axis is explained by decrease in the contribution of electrochemical polarization and increase in the contribution of con-

centration polarization in the over-all electrode polarization values; the bending o $\lg i - 1/T$ from the $1/T$ axis is explained by passivation of the zinc surface through interaction with water, depending evidently on the structural conversion of the latter in the cathode-adjacent layer on passing through the characteristic temperature. The linearity of $\lg i - 1/T$ observed on prolonged electrolysis is due to the opposing effects of the above redistribution of polarization and passivation of the electrode. The presence of concentration polarization has been detected by determining the dependence of $\lg (i - i_c)$ upon the time of electrolysis. It has been shown that for electrolytes without support the relation for various temperatures is linear. Suggestions have been made as to the reason for the increase in activation energy of the process at low temperatures with increase in polarization of the cathode. Tentative data have been obtained on the nature of the passivation of zinc in zinc sulfate solutions.

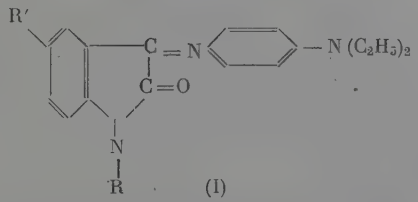
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ОБ ОКРАСКЕ АЗОМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИНДОЛА

М. С. Кистенева

Ранее нами был проведен синтез ряда азометиновых красителей производных оксиндола (I) и исследована их окраска в спиртовых растворах [1, 2]:



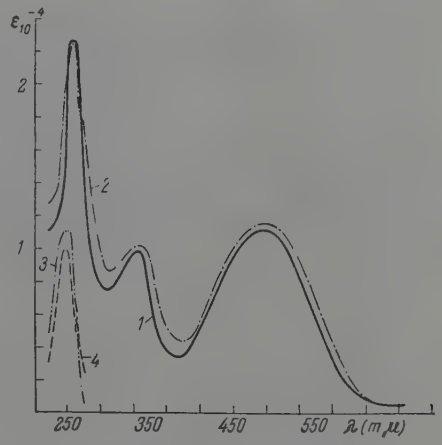
(I)

При этом было показано, что вступление электронодонорных групп к циклическому атому азота, или в *n*-положение к нему, вызывает слабый гипсохромный эффект, а присутствие электроотрицательных замесителей в таких же положениях приводит к значительному углублению окраски.

Эти зависимости находятся в соответствии с современными представлениями об окраске азометиновых красителей [3, 4] и показывают, что молекулы соединений (I) сравнительно мало полярны.

Представляло интерес более подробно исследовать окраску этих красителей, в зависимости от их строения.

В связи с этим были изучены спектры поглощения в видимой области азометиновых красителей из производных оксиндола в растворителях различной полярности. Для метанольных растворов красителей и некоторых исходных производных оксиндола были измерены также спектры поглощения в ультрафиолете. В качестве растворителей были выбраны метиловый и *н*-децилoвый спирты, резко отличающиеся по величинам диэлектрических постоянных ($\varepsilon = 32{,}0$ и $6{,}87$), но имеющих близкие дипольные моменты ($\mu = 1{,}69$ и $1{,}63$), и бензол, обладающий малой полярностью ($\mu = 0$ и $\varepsilon = 2{,}27$).



Спектры поглощения: *1* — краситель из оксиндола; *2* — краситель из 1-метилоксиндола; *3* — оксиндол; *4* — 1-метилоксиндол

Полученные результаты приведены в таблице и на рисунке.

Рассмотрение рисунка показывает, что красители из производных оксиндола в области 230—700 mμ имеют три полосы поглощения. Первые

Заместители в (I)		Максимум поглощения, mμ			Сдвиг максимума поглощения в mμ при переходе от метанола к:	
R	R′	в CH_3OH	в $C_{10}H_{21}OH$	в C_6H_6	$C_{10}H_{21}OH$	C_6H_6
H	H	488	472	480	16	8
CH_3	H	485	478	464	7	21
C_2H_5	H	485	476	463	9	22
C_6H_5	H	502	496	479	6	23
CH_3CO	H	516	512	506	4	10
CH_3O	H	502	493	480	9	22
CH_3	CH_3	493	486	467	7	26
H	NO_2	524	518	517	6	7
H	Br	510	489	498	21	12
CH_3	Br	502	488	475	14	27
C_6H_5	Br	519	508	495	11	24
$COCH_3$	Br	532	530	522	2	10

две их них, расположенные в ультрафиолетовой области, по-видимому, соответствуют поглощению остатков исходных компонентов красителей — производных оксиндола и диэтил-*n*-фенилендиамина (максимумы поглощения N, N-диметилпарафенилендиамина при 250 и 308 mμ [5]), причем они, как и в случае других красителей, несколько смещены в длинноволновую часть спектра (ср. [6]).

Из данных таблицы вытекает, что при переходе от метанольных растворов красителей к растворам в децилового спирте и в бензоле их максимумы поглощения во всех случаях смещаются в коротковолновую часть спектра.

Однако величины этих гипсохромных сдвигов, характеризующие поляризуемость молекулы красителя, в значительной степени определяются характером заместителей в 1- и 5-положениях остатка оксиндола.

Следует отметить, что у всех красителей с заместителями при циклическом атоме азота гипсохромный сдвиг максимума поглощения при переходе от метанола к децилового спирту меньше, чем при переходе к бензолу. Эти сдвиги заметно уменьшаются по мере роста электроотрицательности заместителя в 1-положении. В случае же красителей из незамещенного оксиндола и его 5-бром-производного гипсохромный эффект при переходе к децилового спирту значительно возрастает (от 7—14 до 16—21 mμ), а при переходе к бензолу несколько уменьшается (от 21—27 до 8—12 mμ). В связи с этим максимум поглощения указанных красителей в бензоле лежит в более длинноволновой области, чем в децилового спирте.

Исключение составляет краситель из 5-нитрооксиндола, максимумы поглощения которого в децилового спирте и бензоле практически совпадают и лишь несколько смещены в коротковолновую область, по сравнению с максимумом поглощения в метанольном растворе.

Уменьшение гипсохромных сдвигов максимумов поглощения с понижением полярности растворителя при увеличении электроотрицательности заместителя в 1- или 5-положении остатка оксиндола достаточно понятно, так как в красителях, содержащих CH_3CO- или NO_2-группы, электронная плотность в хромофоре более выравнена и поэтому менее склонна к нарушению (ср. [7]). Аналогичные явления наблюдались для азометиновых красителей производных пиразолона, содержащих различные группировки в 1-положении [4, 8].

Менее ясны причины аномальных сдвигов максимума поглощения в случае красителей из оксиндолов, не содержащих заместителей в 1-положении. Относительно глубокая окраска этих соединений в бензольном растворе может быть отнесена за счет образования в них водородных связей между NH- и CO-группами. Однако вопрос о влиянии возможного образования водородных связей в спиртовых растворах этих красителей на положение их максимума поглощения пока остается неясным.

Выводы

1. Исследованы спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области ряда азометиновых красителей производных оксиндола.

2. Показано, что максимумы поглощения этих красителей при переходе к менее полярным растворителям смещаются в коротковолновую часть спектра. Величина этих гипсохромных сдвигов сильно зависит от характера заместителей в 1- и 5-положениях остатка оксиндола.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Кистенева, Ж. общ. химии, **26**, 1169, 1956.
2. М. С. Кистенева, Ж. общ. химии, **26**, 2019, 1956.
3. P. W. Vittum, A. Weissberger. J. Amer. Chem. Soc., **68**, 2235, 1946; **69**, 152, 1947.
4. G. H. Brown, B. Graham, P. W. Vittum, A. Weissberger, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 919, 1951.
5. P. Gramaticakis, Bull. Soc. chim. France, 534, 1951.
6. А. И. Киприанов, В. Е. Петрунькин, Ж. общ. химии, **10**, 600, 1940.
7. L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Spague, L. van Lare, G. van Zand, F. L. White, W. W. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1875, 1945.
8. R. Gerbaux, Bull. Soc. chim. belges, **58**, 498, 1949.

THE COLOR OF SUBSTITUTED OXINDOL AZOMETHINE DYES

M. R. Kisteneva (Moscow)

Summary

The ultraviolet and visible absorption spectra of a number of azomethine dyes, derivatives of oxindol have been investigated. It has been shown that the absorption peaks of the dyes shift to the low wavelength region of the spectrum on passing to less polar solvents. The value of the hypsochromic shifts depends greatly on the nature of the substituents in the 1 and 5 positions of the oxindol residue.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ УРАНИЛ-ИОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Гао Цай-шэн и Я. П. Гохштейн

Настоящая статья посвящена изучению диффузии ионов в условиях, свойственных полярографии [1].

Для приготовления UO_2Cl_2 спектрально-чистый металлический уран растворялся в смеси концентрированной HCl с H_2O_2. Разложение оставшейся перекиси водорода проводилось кипячением в течение нескольких часов.

Дифракционным микрометодом определялись коэффициенты диффузии UO_2^{2+} в HCl различной концентрации. Для изучения диффузии UO_2^{2+} в HCl в нижнюю оптическую кювету вносили раствор HCl, содержащий UO_2Cl_2. Концентрация уранил-иона составляла от 10,0 до 0,5 *ммоль/л*. В верхнюю кювету помещали раствор соляной кислоты такой концентрации, которая обеспечивала одинаковую концентрацию хлор-иона как в нижней, так и в верхней кюветах. Для выяснения влияния избыточной концентрации H^+ в верхней части канала на диффузию UO_2^{2+} были поставлены опыты по диффузии избыточной концентрации HCl в воду и диффузии соответствующей концентрации UO_2Cl_2 в HCl определенной концентрации. Двумя дополнительными опытами при помощи уравнений (7) и (8) в [12] определяется число дифракционных пятен n_i, отвечающее диффузии только уранил-иона в HCl. Затем из уравнений (9) и (10) в [2] вычисляется коэффициент диффузии UO_2^{2+}. Тремя экспериментами исчерпывалась для каждого случая экспериментальная часть определения коэффициентов диффузии уранил-иона. Измерения проводились при 25°. Положение k-го дифракционного пятна x_k на снимке в промежутки времени t_2 и t_1 находили при помощи компаратора, наводку которого осуществляли по наклонной окулярной нити. Наклон последней устанавливался по самим пятнам. Отсчет проводили на расстоянии 0,2 *мм* от плоскости сомкнутых торцов кювет. Результаты определения D приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные параметры для вычисления D UO_2^{2+} в HCl различной концентрации

UO_2^{2+}, *м моль/л*	HCl, *моль/л*	pH среды в нижн. кювете	Избыт. концентр. H^+, в верхн. кювете, *моль/л*	Время изучения диффузия, сек.	Положение k-го дифракц. пятна по высоте столба жидкости, *см*		$a_k = \frac{x_k}{2\sqrt{Dt}}$	$D \cdot 10^6$, *см²/сек*
					^2x_k	^1x_k		
10,0	1,0	0	0,020	8344	0,3022	0,2471	0,413	5,32
5,0	1,0	0	0,010	4590	0,0404	0,0359	0,059	5,37
6,0	0,10	1,0	0,012	6099	0,2049	0,1531	0,392	4,95
8,0	0,10	1,0	0,016	11042	0,1252	0,0636	0,232	4,88
5,0	0,10	1,0	0,010	8344	0,2780	0,2294	0,382	4,94
2,0	0,01	2,0	0,004	1980	0,3018	0,2529	0,868	4,54
1,0	0,01	2,0	0,002	11372	0,1209	0,0646	0,225	4,53
0,5	0,001	3,0	0,001	6099	0,2305	0,1742	0,448	4,65

Данные табл. 1 иллюстрируют хорошую воспроизводимость результатов параллельных опытов.

Найденные дифракционным микрометодом значения коэффициентов диффузии UO_2^{2+} сопоставлялись с данными полярографического метода [3, 4]. Полярограммы снимались на полярографе Гейровского. Электролиз растворов проводили в отсутствие кислорода воздуха при 25°. Концентрация желатина в растворе не превышала 0,002%. Ряд опытов по определению влияния концентрации желатина на величину предельного тока

Таблица 2

Влияние различных концентраций HCl на предельный ток и коэффициент диффузии UO_2^{2+}

$m = 2{,}715$ *мг/сек*; $t = 3{,}65$ *сек*; $m^{2/3} t^{1/6} = 2{,}415$ *мг*$^{2/3}$ *сек*$^{-1/2}$; 25°

Конц. урана, *ммоль/л*	pH среды	$\bar{I}_{пред}$, μA	$K = \frac{\bar{I}_{пред}}{c m^{2/3} t^{1/6}}$	$D_{UO_2^{2+}} \cdot 10^6$, *см²/сек* по уравнению (3)	$D_{UO_2^{2+}} \cdot 10^6$, *см²/сек* по уравнению (4)
			M HCl		
1,00	0	3,95	1,63	7,21	6,15
0,75	0	2,94	1,62	7,12	6,10
				$D_{ср} = 7{,}16$	$D_{ср} = 6{,}13$
			0,1 *M* HCl		
1,0	1,0	3,34	1,43	5,55	5,38
0,50	1,0	1,76	1,46	5,79	5,48
0,25	1,0	0,88	1,46	5,79	5,48
				$D_{ср} = 5{,}71$	$D_{ср} = 5{,}45$
			0,01 *M* HCl		
1,00	2,0	3,19	1,32	4,73	4,62
0,75	2,0	2,39	1,32	4,73	4,58
0,50	2,0	1,60	1,32	4,73	4,58
0,25	2,0	0,80	1,32	4,73	4,58
				$D_{ср} = 4{,}73$	$D_{ср} = 4{,}59$
			0,001 *M* HCl		
0,75	3,0	2,44	1,35	4,95	4,71
0,50	3,0	1,60	1,32	4,73	4,58
0,25	3,0	0,80	1,32	4,73	4,58
				$D_{ср} = 4{,}80$	$D_{ср} = 4{,}62$

$I_{пред}$ уранил-иона показал, что если в исследуемом растворе находится 0,002—0,005% желатина, то не происходит уменьшения $I_{пред}$ UO_2^{2+}. График, построенный в координатах $I_{пред}$ — lg *c* (желатина) близок к прямой линии. Рассматривается первая волна восстановления уранил-иона, отвечающая реакции $UO_2^{2+} + e \rightleftarrows UO_2^{+}$. Результаты определения предельных токов уранил-иона и значения коэффициентов диффузии, вычисленных по уравнениям Ильковича [3], Ганса и других [4], приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с уменьшением концентрации HCl наблюдается постепенное уменьшение предельного тока уранил-иона. В пределах от 0,001 до 0,01 *M* HCl $I_{пред}$ практически остается постоянным.

В табл. 3 сопоставлены найденные полярографическим методом значения коэффициентов диффузии UO_2^{2+} с *D*, полученными дифракционным микрометодом. Вязкость HCl в пределах от 0,001 до 1,0 *M* близка к одному сантипуазу.

Таблица 3

Коэффициенты диффузии уранил-иона в водных растворах HCl при 25°

C_{HCl}, *моль/л*	$D_{UO_2^{2+}} \cdot \eta \cdot 10^8$ (*дин*)		
	Дифракционный микрометод [1]	Полярографический метод	
		по ур-нию (4)	по ур-нию (3)
0,001	4,65	4,62	4,80
0,01	4,54	4,59	4,73
0,1	4,92	5,45	5,71
1,0	5,34	6,13	7,16

Табл. 3 показывает, что данные дифракционного микрометода для концентраций от 0,001 до 0,01 *M* HCl совпадают (с точностью до 1%) с данными полярографического метода, вычисленными по уравнению Ганса. Для солянокислых растворов уранил-иона большей кислотности наблюдается несоответствие между данными дифракционного и полярографического методов из-за протекающей реакции диспропорционирования ионов UO_2^+, образовавшихся при электролизе растворов UO_2^{2+} на капельном ртутном электроде. Дополнительное количество уранил-иона увеличивает предельный ток UO_2^{2+}, и вследствие этого полярографические коэффициенты диффузии получаются завышенными.

Выводы

1. Впервые получены дифракционным микрометодом коэффициенты диффузии UO_2^{2+} в HCl различной концентрации.

2. В пределах 0,001—0,01 *M* HCl вычисленные значения *D* уранил-иона при помощи уравнения Ганса хорошо согласуются с данными дифракционного микрометода.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступила
15.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн, Ж. физ. химии, 22, 871, 1948; 26, 224, 1952; 28, 1417, 1954; 30, 1584, 1956; 31, 403, 1957.
2. Я. П. Гохштейн, Ж. физ. химии, 33, 1053, 1959.
3. Illković, Coll. Chechoslov. Chem. Comm., 6, 498, 1934.
4. W. Hans, W. Hennen, E. Mourer, Z. Electrochem., 58, 836, 1954.

DIFFUSION OF ELECTROLYTES AND THE POLAROGRAPHIC METHOD. DIFFUSION COEFFICIENTS OF THE URANYL ION IN AQUEOUS HCl SOLUTIONS OF VARIOUS CONCENTRATION

Gao Tsai-shen **and** ***Ya. P. Gokhshtein*** *(Moscow)*

Summary

The diffusion coefficients of UO_2^{+2} in HCl of various concentration have been obtained for the first time by means of a microdiffraction method. The *D* values for the uranyl ion calculated with the aid of Hans' equation over the range 0.001—0.01 *M* HCl are in good agreement with the method.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОЗОНА

I. КИНЕТИКА СИНТЕЗА ОЗОНА В ПОТОКЕ

Ю. В. Филиппов и Ю. М. Емельянов

Среди немногочисленных методов получения озона синтез его при электрическом разряде в озонаторах является наиболее эффективным. В дальнейшем мы будем называть этот процесс электросинтезом озона, хотя понятие электросинтеза несколько шире и могло бы включать в себя, например, образование озона в других формах разряда или получение озона при электролизе. Наиболее часто электросинтез озона проводят при непрерывном протоке кислорода или смесей кислорода с другими газами через озонатор. В таком случае кинетические уравнения электросинтеза озона должны отражать две специфические черты этого процесса: во-первых, не термический, а электрический характер активации реакций, и, во-вторых, особенности кинетики протекания реакций в потоке.

Для описания кинетики синтеза озона в потоке нашли широкое применение два вида кинетических уравнений. Одно из них, предложенное С. С. Васильевым, Н. И. Кобозевым и Е. Н. Ереминым [1], получено на основе применения к реакциям в разряде обычных кинетических закономерностей с заменой времени реакции на энергетический фактор U/v. Уравнение в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_0' - k_1' x, \tag{1}$$

где x — концентрация озона, t — время, k_0' и k_1' — константы.

В общем виде это уравнение может отвечать двум случаям:

1. Нулевой порядок реакции образования озона и первый порядок реакции разложения: тогда k_0' — константа образования озона и k_1' — константа разложения.

2. Первый порядок как реакции образования озона, так и реакции его разложения. В этом случае k_0' будет являться произведением константы образования озона на начальную концентрацию кислорода, а k_1' будет равно сумме констант образования и разложения озона*.

Решение уравнения не будет зависеть от смысла, который мы придаем константам, и после замены t на U/v имеет вид**:

$$x = x_p\left(1 - e^{-k_1' \frac{U}{v}}\right), \tag{2}$$

где $x_p = k_0'/k_1'$ — равновесная концентрация озона, U/v — отношение мощности к объемной скорости потока газа — энергетический фактор, заменяющий время.

---

* Выбор между этими случаями не может быть проведен на основании только кинетических опытов, а требует более детального изучения механизма процессов. В настоящей статье мы не будем различать этих случаев и будем в дальнейшем называть k_0' константой образования, а k_1' — константой разложения озона.

** При замене времени t на U/v размерность и физический смысл кинетических констант изменяются. Поэтому k_1' в уравнении (1) заменено на k_1 в уравнении (2).

Другой вид кинетического уравнения, применяемого для синтеза озона, был получен чисто эмпирическим путем Беккером [2] на основании опытного факта линейной зависимости энергетического выхода озона от его концентрации.

Уравнение Беккера можно записать в виде *:

$$x = \frac{a \cdot \frac{U}{v}}{1 + b\frac{U}{v}}, \tag{3}$$

где a и b — константы.

Уравнения (2) и (3) сравнительно в одинаковой степени удовлетворяют опытным данным. Однако применение их к широкому диапазону изменения скоростей потока газа показывало закономерное изменение констант, что говорит о не строгом соответствии этих уравнений кинетике синтеза озона.

Применяя к синтезу озона в озонаторах общие положения кинетики реакций в потоке [5], можно показать, что уравнения (2) и (3) связаны между собой и что они являются крайними случаями влияния переноса веществ вдоль газового потока на кинетику реакций в потоке. Действительно, в случае идеального вытеснения [5] решение уравнения (1) будет иметь вид [6]:

$$x = x_{\text{р}}\left(1 - e^{-k_1' \frac{L}{v_{\text{л}}}}\right), \tag{4}$$

где L — длина реактора, $v_{\text{л}}$ — линейная скорость потока.

Для химических реакций в электрических разрядах было высказано предположение [7] о пропорциональности кинетических констант мощности разряда.

Так как кинетические константы характеризуют скорость химического превращения в единице объема, то мы считаем, что правильнее говорить о пропорциональности кинетических констант не общей, а удельной мощности разряда, т. е. мощности, приходящейся на единицу объема реакционной зоны. В таком случае

$$k_1' = k_1 \frac{U}{F} \text{ и } k_1' \frac{L}{v_{\text{л}}} = k_1 \frac{U}{v}, \tag{5}$$

где k_1 — константа разложения озона, отнесенная к единице удельной мощности разряда; F — объем реакционной зоны. Выведенные соотношения показывают, что при химических реакциях в разряде величина U/v действительно играет роль основного кинетического фактора.

Подставив эти соотношения в уравнение (4), получим уравнение (2). Таким образом, это уравнение является решением уравнения (1) для случая идеального вытеснения, т.е. для случая, когда не происходит диффузионного переноса озона вдоль газового потока.

В случае идеального смешения [5] решение уравнения (1) имеет вид [6]:

$$x = \frac{k_0' \frac{L}{v_{\text{л}}}}{1 + k_1' \frac{L}{v_{\text{л}}}}. \tag{6}$$

---

* Аналогичные уравнения были найдены и для других химических реакций в электрических разрядах, например, для синтеза [3] и разложения [4] аммиака.

Введя в уравнение (6) кинетические константы, отнесенные к единице удельной мощности разряда, получим уравнение:

$$x = \frac{k_0 \frac{U}{v}}{1 + k_1 \frac{U}{v}}, \tag{7}$$

которое аналогично уравнению (3).

Таким образом, уравнение Беккера является решением уравнения (1) при полном развитии процессов переноса озона вдоль газового потока, т. е. для случая идеального смешения.

Сравнение уравнений (3) и (7) позволяет выяснить физический смысл эмпирических констант в уравнении Беккера, а именно: константа a является константой образования, константа c — константой разложения озона. Нестрогое соответствие кинетики синтеза озона уравнениям (2) и (7) говорит о том, что при синтезе озона не осуществляется в чистом виде ни один из предельных случаев, а имеет место некоторый промежуточный случай.

В общем случае задача сводится к решению дифференциального уравнения [6]*:

$$D \frac{d^2x}{dl^2} - v_л \frac{dx}{dl} - k_1' x + k_0' = 0, \tag{8}$$

где D — коэффициент диффузии, l — координата вдоль оси озонатора.

При краевых условиях, учитывающих вынос озона из реактора только с массовым потоком [6], решение уравнения (8) для концентрации озона на выходе из озонатора ($l = L$) имеет вид:

$$x = x_p \left[1 - \frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 e^{-a_2 L} - a_2^2 e^{-a_1 L}} \right], \tag{9}$$

где a_1 и a_2 — корни характеристического уравнения $Da^2 - v_л a - k_1' = 0$, т. е.

$$a_{1,2} = \frac{v_л}{2D} \pm \sqrt{\frac{v_л^2}{4D^2} + \frac{k_1'}{D}}.$$

Уравнение (9) удовлетворяет всем предельным случаям изменения $v_л$ и D.

1. Изменение $v_л$:
   при $v_л \to 0$ $x \to x_p$;
   при $v_л \to \infty$ $x \to 0$.
2. Изменение D:
   при $D \to 0$ $x \to x_p \left(1 - e^{-k_1' \frac{L}{v_л}}\right)$
   [случай идеального вытеснения — уравнение (4)];
   при $D \to \infty$ $x \to k_0' \frac{L}{v_л} \Big/ \left(1 + k_1' \frac{L}{v_л}\right)$
   [случай идеального смешения — уравнение (6)].

---

* В уравнении (8) не учитывается изменение объема реагирующей смеси, которое может приводить, как было показано Г. М. Панченковым [8], к существенному изменению кинетических закономерностей при реакциях в потоке. Однако при электросинтезе озона, благодаря малым степеням превращения и сравнительно небольшому различию стехиометрических коэффициентов, изменением объема реагирующей смеси можно пренебречь, так как оно не превышает как показали расчеты 3% от первоначального объема.

В общем случае [уравнение (9)] зависимость концентрации озона от мощности уже не будет описываться простым введением фактора удельной энергии, как это имело место в предельных случаях [уравнения (2) и (7)]*.

Непосредственный расчет кинетических констант по уравнению (9) весьма сложен. Однако эти константы могут быть определены следующим косвенным путем. Из уравнения (9) можно получить зависимость:

$$\bar{k}_1 = \frac{v_л}{L} \ln \frac{x_р}{x_р - x} = \frac{v_л}{L} \ln \frac{a_1^2 e^{-a_2 L} - a_2^2 e^{-a_1 L}}{a_1^2 - a_2^2}. \tag{10}$$

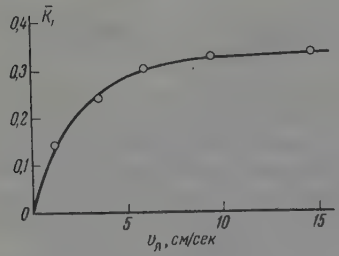


Рис. 1. Зависимость $\bar{k}_1$ от скорости потока кислорода. Точки — экспериментальные, кривая — теоретическая при $D = 15$ *см²/сек*

Левая часть этого соотношения представляет собой «константу разложения» озона, если ее рассчитывать по уравнению (4) (идеальное вытеснение). Естественно, что при наличии диффузии озона вдоль потока она не постоянна, а является функцией от $v_л$.

Исследование уравнения (10) показывает, что при $v_л \to 0$, $\bar{k}_1 \to 0$, а при $v_л \to \infty$ $\bar{k}_1 \to k_1'$.

Таким образом, истинное значение константы разложения озона можно получить, рассчитывая ее по уравнению (4) при достаточно больших скоростях потока.

Экспериментальные данные подтверждают этот вывод. На рис. 1 в виде точек нанесены значения константы разложения озона, рассчитанные по уравнению (4) согласно экспериментальным данным, приведенным в таблице (мощность разряда принималась постоянной и равной ≈ 120 *вт*).

v, *л/час*	Объемн. % озона	$\bar{k}_1$, *сек⁻¹*	D, *см²/сек*
10	12,53	0,144	13,0
30	11,52	0,238	22,1
50	10,59	0,301	14,7
80	8,91	0,323	14,2
125	6,97	0,334	12,2

$x_р = 12,7$ об. % $D_{ср.}$ 15,0 *см²/сек*

Экспериментальные данные получены на озонаторе с длиной разрядного промежутка 35 *см*. Наружный и внутренний диаметры внешнего электрода равны соответственно 41,9 и 39,7 *мм*, а соответствующие размеры внутреннего электрода 35,8 и 33,0 *мм*. Величина разрядного промежутка 2,0 *мм*. Опыты проводились на установке, подробно описанной нами ранее [9].

Как видно из экспериментальных данных, «константа разложения озона» $\bar{k}_1$ действительно возрастает по мере увеличения скорости потока и при достаточно больших скоростях достигает предельного значения, близкого к 0,340 *сек⁻¹*. С использованием этого значения k_1' был произведен расчет зависимости $\bar{k}_1$ от скорости потока по уравнению (10) при пяти различных значениях коэффициента диффузии D. Коэффициент диффузии принимался равным 1, 10, 100, 1000 *см²/сек*, а также равным бесконечности. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Как видно из графика (рис. 2), при любых значениях коэффициента диффузии (кроме $D = 0$) $\bar{k}_1$ при уменьшении скорости потока стремится к нулю, а при увеличении скорости — к предельному значению, равному k_1'.

* Этот вопрос подробно будет рассмотрен в одной из следующих статей.

При $D = 0$, $\bar{k}_1$ не зависит от скорости потока газа и тождественно равно k_1', что изображено на рис. 2 в виде прямой *1*. Во многих случаях уравнение (10) можно существенно упростить.

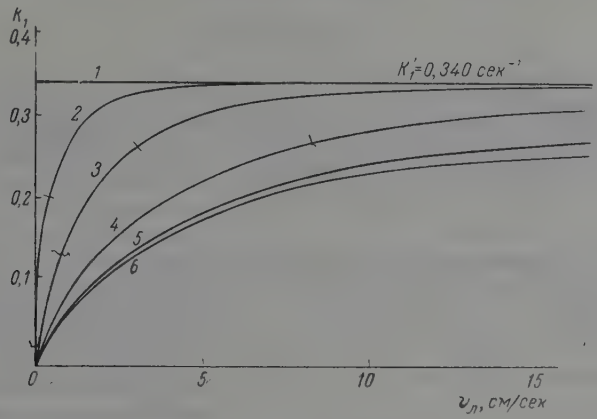


Рис. 2. Зависимость $\bar{k}_1$ от скорости потока кислорода при различных значениях D. *1* — $D = 0$ (значение $\bar{k}_1 = 0{,}340$ сек$^{-1}$); *2* — $D = 1$ *см²/сек*; *3* — $D = 10$ *см²/сек*; *4* — $D = 100$ *см²/сек*; *5* — $D = 1000$ *см²/сек*; *6* — $D = \infty$. Прямые черточки на кривых ограничивают область с погрешностью $< 1\%$, волнистые черточки соответственно область с погрешностью $< 10\%$

Действительно, при достаточно больших скоростях потока член $a_2^2 e^{-a_1 L}$ в числителе становится близким к нулю, а второе слагаемое в знаменателе — малым по сравнению с первым. В таком случае уравнение (10) может быть записано следующим образом:

$$\bar{k}_1 = \frac{v_л}{L} \ln \frac{x_р}{x_р - x} = -v_л a_2. \qquad (11)$$

На рис. 2 поперечными черточками отмечены значения скорости потока, выше которых расчет может производиться по уравнению (11) с ошибкой, меньшей чем 1% или 10%. При сравнительно малых значениях коэффициента диффузии ($D \leqslant 10$ *см²/сек*) почти вся кривая зависимости $\bar{k}_1$ от $v_л$ может быть рассчитана по упрощенному уравнению (11). При бо́льших значениях коэффициента диффузии область возможного применения уравнения (11) несколько уменьшается, но, тем не менее, она продолжает охватывать практически наиболее важную область больших скоростей потока.

Уравнение (11) позволяет легко рассчитать значение коэффициента диффузии. Из характеристического уравнения имеем:

$$D = \frac{v_л a_2 + k_1'}{a_2^2},$$

или согласно уравнению (11):

$$D = v_л^2 \frac{k_1' - \bar{k}_1}{\bar{k}_1^2}. \qquad (12)$$

$\bar{k}_1$ рассчитывается по экспериментальным данным, k_1' определяется как предельное значение $\bar{k}_1$ при больших скоростях потока.

Если определение k_1' путем экстраполяции затруднительно, то D может быть найдено по двум значениям $\bar{k}_1$ ($\bar{k}_{11}$ и $\bar{k}_{12}$), соответствующим двум скоростям потока ($v_{л_1}$ и $v_{л_2}$), по уравнению:

$$D = \frac{v_{л_1}^2 v_{л_2}^2 (\bar{k}_{11} - \bar{k}_{12})}{v_{л_1}^2 \bar{k}_{12}^2 - v_{л_2}^2 \bar{k}_{11}^2}. \tag{13}$$

В столбце 4 таблицы приведены значения коэффициента диффузии, рассчитанные по уравнению (12). Среднее значение коэффициента диффузии получается равным 15 *см²/сек*. На рис. 1 приведена кривая зависимости $\bar{k}_1$ от $v_л$ при $D = 15$ *см²/сек*. Как видно из графика, экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретическую кривую. Полученное значение коэффициента диффузии во много раз превышает его нормальную величину. По-видимому, происходит конвективное перемешивание газа, и коэффициент диффузии имеет «эффективный» характер (см., например, [10]).

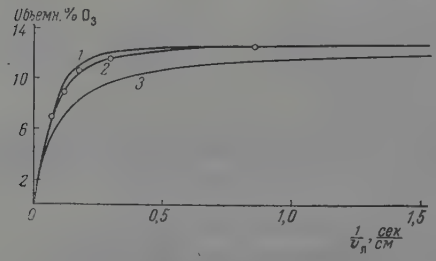


Рис. 3. Кинетические кривые синтеза озона: *1* — $D = 0$; *2* — $D = 15$ *см²/сек*; *3* — $D = \infty$

На рис. 3 приведены кинетические кривые, рассчитанные: *1* — по уравнению (2), что соответствует $D = 0$; *2* — по уравнению (9) при $D = 15$ *см²/сек*; *3* — по уравнению (7), $D = \infty$.

Как видно из графиков, экспериментальные результаты хорошо совпадают с кривой *2*. В соответствии с упрощением уравнения (10) можно без существенной погрешности упростить также и уравнение (9).

Действительно, если в уравнении (9) пренебречь последними слагаемыми числителя и знаменателя, то получим

$$x = x_р (1 - e^{a_2 L}). \tag{14}$$

При больших скоростях потока уравнение (14) выполняется точно. По мере уменьшения скорости потока начинает появляться различие между уравнениями (9) и (14). Концентрация озона, рассчитанная по уравнению (14), при всех скоростях потока несколько ниже, чем рассчитанная по уравнению (9).

Можно строго доказать, что максимальное различие между результатами расчетов по уравнению (9) и по уравнению (14) должно быть при скорости потока, стремящейся к нулю. Максимальная величина погрешности, допускаемая при расчете концентрации озона по уравнению (14), определяется величиной $e^{-L\sqrt{\frac{k_1'}{D}}}$. Например, если

$$e^{-L\sqrt{\frac{k_1'}{D}}} \leqslant 0{,}01, \tag{15}$$

то максимальная погрешность даже при самых малых скоростях потока не будет превышать 1%.

Определим, при каких значениях L, k_1' и D будет достигаться такая или бо́льшая точность расчетов. Из неравенства (15) можно найти, что

$$L\sqrt{\frac{k_1'}{D}} \geqslant 4{,}606. \qquad (16)$$

Аналогичным путем можно показать, что для расчета кинетической кривой с максимальной погрешностью в 10% или меньше необходимо выполнение условия:

$$L\sqrt{\frac{k_1'}{D}} \geqslant 2{,}303. \qquad (17)$$

Таким образом, величина погрешности при расчете концентрации озона по уравнению (14) определяется соотношением длины реактора, коэффициента диффузии и константы разложения озона. Для рассмотренного выше конкретного случая электросинтеза озона ($L = 35$ *см*, $D = 15$ *см*²/*сек*; $k_1' = 0{,}340$ сек⁻¹) $L\sqrt{k_1'/D} = 5{,}27$, поэтому при расчете концентрации озона по уравнению (14) относительная ошибка в этом случае будет меньше 1%.

Следует отметить, что промышленные озонаторы имеют длину разрядной зоны значительно бо́льшую, чем 35 *см*, поэтому область применения уравнения (14) существенно расширяется, причем точность расчетов повышается.

В некоторых случаях, когда не требуется большой точности, возникает вопрос о возможности применения для расчета кинетических кривых уравнений С. С. Васильева, Н. И. Кобозева и Е. Н. Еремина [уравнение (2)] или Беккера [уравнение (3) или (7)].

Применимость этих уравнений к экспериментальным данным может быть проверена анализом зависимостей: $A = f(x)$ и $\frac{1}{x} = \varphi(v)$.

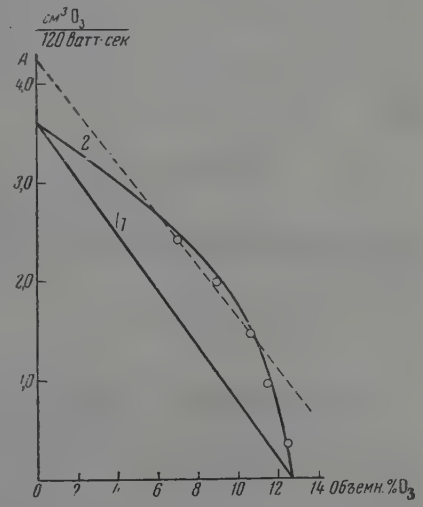


Рис. 4. Зависимость энергетического выхода озона от концентрации $A = f(x)$. Кривые рассчитаны: *1* — по уравнению (18); *2* — по уравнению (19)

Согласно уравнению Беккера энергетический выход (A) должен являться линейной функцией концентрации озона. Эта зависимость, как на это указывалось выше, и послужила основой для вывода уравнения (3) Беккером. Действительно, энергетическим выходом по определению является величина $A = vx/U$. Определив v/U из уравнения (7), получим:

$$A = k_0 - k_1 x. \qquad (18)$$

Таким образом, наклон прямой, передающей зависимость энергетического выхода от концентрации, определяется константой разложения озона, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, должен быть равен константе образования. Зависимость энергетического выхода от концентрации озона согласно уравнению С. С. Васильева, Н. И. Кобозева и Е. Н. Еремина

должна иметь более сложный характер, а именно, она должна передаваться уравнением:

$$A = \frac{k_1 x}{\ln \frac{x_p}{x_p - x}}. \tag{19}$$

На рис. 4 изображены графики зависимости A от x, согласно уравнениям (18) и (19). Экспериментальные данные приведены на рис. 4 в виде точек. Очевидно, что экспериментальные данные лучше соответствуют уравнению (19).

Однако эти данные при средних значениях x могут быть аппроксимированы прямолинейной зависимостью, как это показано на рис. 4, пунктирной прямой. В этом случае наклон прямой и отрезки, отсекаемые ею на осях координат, лишены какого-либо физического смысла, так как зависят, в частности, от области концентрации, в которой производится аппроксимация экспериментальных данных.

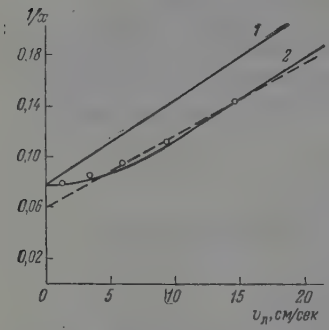


Рис. 5. Зависимость обратной концентрации озона от скорости потока газа $\frac{1}{x} = \varphi(v_л)$. Кривые рассчитаны: *1* — по уравнению (20); *2* — по уравнению (21)

Согласно уравнению (7), зависимость обратной величины концентрации озона от скорости потока также должна иметь прямолинейный характер:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{k_0}\frac{v}{U} + \frac{k_1}{k_0}. \tag{20}$$

По уравнению (2) для этой зависимости должно быть справедливо следующее выражение:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_p}\frac{1}{\left(1 - e^{-k_1 \frac{U}{v}}\right)}. \tag{21}$$

На рис. 5 приведено сравнение экспериментальных данных с графиками, проведенными согласно уравнениям (20) и (21). И в этом случае экспериментальные данные лучше согласуются с уравнением (21). Прямолинейная зависимость $1/x$ от v также может являться лишь аппроксимацией экспериментальных данных прямой линией (пунктирная прямая) в некотором сравнительно узком диапазоне изменения скоростей потока, причем наклон прямой в этом случае до некоторой степени произволен.

Таким образом, анализ зависимостей: $A = f(x)$ и $\frac{1}{x} = \varphi(v)$, так же как сравнение экспериментальных данных с кинетическими кривыми, рассчитанными по уравнениям (2) и (7) (рис. 3), показывает, что кинетика синтеза озона лучше описывается уравнением С. С. Васильева, Н. И. Кобозева и Е. Н. Еремина, чем уравнением Беккера. Применение уравнения Беккера к электросинтезу озона основано лишь на аппроксимации опытных данных в узких пределах изменения скоростей потока газа.

Различие между экспериментальными данными и кинетическими кривыми, рассчитанными по уравнению (2), объясняется осложняющим влиянием переноса озона вдоль газового потока на кинетику синтеза озона. Поэтому лучшее согласие с опытными данными дают более общие уравнения (9) и (14).

Выводы

Показано, что применяемые для описания синтеза озона кинетические уравнения С. С. Васильева, Н. И. Кобозева и Е. Н. Еремина [1] и Беккера [2] соответствуют предельным случаям переноса озона вдоль потока. Экспериментальные данные лучше согласуются с более общим кинетическим уравнением, полученным при решении дифференциального уравнения, учитывающего этот перенос. Переносом реагирующих веществ вдоль потока объясняется также закономерное изменение констант образования и разложения озона при расчете их по уравнению С. С. Васильева, Н.И. Кобозева и Е. Н. Еремина. Введен принцип пропорциональности кинетических констант удельной объемной мощности разряда, который позволяет объяснить решающую роль энергетического фактора U/v в кинетике химических реакций в электрических разрядах при проведении их в потоке.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
16.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 7, 619, 1936.
2. H. Becker, Wiss. Veröff. Siemens Konz., 1, 76, 1920; 3, 242, 1923/1924.
3. Ю. В. Филиппов, В. П. Лебедев, В. В. Заламан, Н. И. Кобозев, Ж. физ. хммии, 24, 1009, 1950.
4. В. П. Лебедев, Ю. В. Филиппов, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 24, 845, 1950.
5. А. Н. Плановский, Хим. пром-сть, № 5,5; № 6,5, 1944.
6. Ю. В. Филиппов, Сб. кинетика и катализ, Изд. АН СССР, М., стр. 13, 1960.
7. Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 32, 2543, 1958.
8. Г. М. Панченков, Уч. зап. МГУ, вып. 174, 53, 1955.
9. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 31, 896, 1957.
10. А. И. Розенталь, Канд. диссертация, Ин-т нефти АН СССР, Москва, 1955.

ELECTROSYNTHESIS OF OZONE.

I. KINETICS OF THE SYNTHESIS OF OZONE UNDER FLOW CONDITIONS

Yu. V. Filippov and *Yu. M. Emel'yanov* (*Moscow*)

Summary

It has been shown that equations (1) and (2) employed for describing the kinetics of ozone synthesis correspond to the limiting cases of development of transport of the reactants along the stream during reaction under flow conditions. A general kinetic equation has been derived that is in good accord with the experimental data. A method has been presented for determining the true decomposition and formation constants of ozone on reaction in flow. A principle for chemical reactions in electrical discharges has been introduced according to which the kinetic constants are proportional to the volumetric discharge energy.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ КИСЛОРОДА В АНИОНЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. II

О. К. Скарре и М. О. Терешкевич

Ряд работ по изучению кислородного обмена в солях [1—6] дает возможность до некоторой степени судить о влиянии природы катиона на свойства аниона. Так, в работе А. И. Бродского и Н. А. Высоцкой [5], частично посвященной рассмотрению этого вопроса, проведено сравнение влияния ионов калия, серебра и свинца на подвижность атомов кислорода в нитрат-ионе.

Ранее, в соответствии с данными других исследователей, было установлено [7], что природа катиона в растворах нитратов элементов I группы оказывает существенное влияние на способность к обмену аниона. При проведении реакции в присутствии азотной кислоты нитраты элементов главной подгруппы I группы по убывающей способности к обмену располагаются в ряд:

$$HNO_3 > LiNO_3 > NaNO_3 > KNO_2 > CsNO_3.$$

Найденная закономерность позволила предположить, что уменьшение подвижности атомов кислорода в анионе связано с увеличением радиуса катиона.

Быстрый обмен в азотной кислоте и отсутствие заметного обмена в $CsNO_3$, раствор которого содержал азотную кислоту, свидетельствуют о том, что катионы кислоты и соли за время опыта не успевают в заметных количествах обменяться местами друг с другом. Это может указывать на наличие довольно прочной связи между анионом и катионом в водном растворе.

Известно, что в растворителях с низкой диэлектрической постоянной происходит ассоциация ионов с образованием ионных пар или более сложных агрегатов. В водных растворах существование таких ассоциатов нельзя считать доказанным, хотя имеются данные, свидетельствующие о возможности их образования [8, 9]. В разбавленных растворах нитратов был обнаружен эффект, который мог бы быть вызван ассоциацией ионов [10]. Ни у какого другого из бинарных электролитов с одновалентными ионами, кроме галоидных солей аммония, такое специфическое взаимодействие не наблюдалось. Данные по кислородному обмену в нитратах также могут быть объяснены ассоциацией ионов в водных растворах этих веществ.

Влияние катиона на анион в таком ассоциате, очевидно, должно зависеть от заряда катиона и его радиуса. Однако учет только этих факторов не дает возможности объяснить воздействия иона серебра на анион. По величине радиуса [11] ион серебра ближе всего к иону калия, а по способности к обмену $AgNO_3$ приближается к $LiNO_3$.

А. И. Бродским [12,5] было выдвинуто предположение, что кислородный обмен в солях протекает через образование орто-формы. Такой механизм хорошо согласуется со всем имеющимся по этому вопросу экспериментальным материалом. Образование орто-формы должно облегчаться при увеличении электрофильности центрального атома аниона [5] и, вероятно, с ростом числа молекул воды, окружающих анион.

Увеличению электрофильности центрального атома может способствовать воздействие положительно заряженных ионов, тем большее, чем больше их заряд и меньше радиус.

Если предположить, что анион и катион образуют пару с общей гидратной оболочкой [13], и принять, что NO_3-ион не гидратирован [14], то число молекул воды, могущих принять участие в образовании орто-формы, будет зависеть от того, сколько их связано с катионом.

Полученные ранее данные [7] дают возможность установить наличие связи между числом гидратации катиона (количеством молекул воды, связанных с одним ионом) и способностью к обмену аниона. Числа гидратации при их определении различными методами могут несколько отличаться между собой. Так, у иона водорода по одним данным [15] число гидратации такое же, по другим [16] — меньше, а по третьим [17] — больше, чем у лития. Если пользоваться данными Рейвена [15], то количество молекул воды, связанных с протоном, равно 13, причем одна из них дает ион гидроксония, а 12 других окружают этот ион, у иона лития [14] тоже 13, у натрия — 8, у калия — 4 и т. д. У иона серебра, по данным того же автора [15], в гидратной оболочке 13 молекул воды, т. е. столько, сколько у лития.

Таким образом соли, содержащие катионы с одинаковыми числами гидратации ($AgNO_3$, $LiNO_3$), обладают примерно равной способностью к обмену; небольшое различие обусловлено, очевидно, разницей в радиусах ионов. Следовательно, влияние катиона на ион, как вытекает из полученных данных, может определяться числом гидратации катиона и его радиусом.

Экспериментальная часть

Изучение подвижности атомов кислорода в нитратах элементов II группы периодической системы проводилось по методике, описанной в [7].

Исследуемые соли, в отличие от нитратов элементов I группы, представляют собой кристаллогидраты, не всегда охотно отщепляющие кристаллизационную воду. Часть солей просушивалась до полного удаления воды (нитраты кальция, стронция, бария, цинка, кадмия, ртути), в других случаях использовались кристаллогидраты (нитрат бериллия) и в некоторых — обмен проводился параллельно в кристаллогидратах и сухой соли (нитрат магния).

Полученные данные сведены в таблицу.

Вещество	Время обмена, часы	Концентрация катализатора, N	% обмена	Число гидратации катиона [15]	Вещество	Время обмена, часы	Концентрация катализатора, N	% обмена	Число гидратации катиона [15]
$Be(NO_3)_2$	1	0,12	100	30	$Ba(NO_3)_2$	2	0,07	27	9
$Mg(NO_3)_2$	1	0,16	51	15	$Ba(NO_3)_2$	4	0,11	54	
$Mg(NO_3)_2$	2	0,07	67		$Zn(NO_3)_2$	1	0,15	64	21
$Ca(NO_3)_2$	1	0,07	24	10,5	$Zn(NO_3)_2$	2	0,17	93	
$Ca(NO_3)_2$	2	0,075	49		$Cd(NO_3)_2$	2	0,15	58	15
$Ca(NO_3)_2$	2	0,15	54		$Cd(NO_3)_2$	4	0,11	92	
$Ca(NO_3)_2$	4	0,15	75		$Hg_2(NO_3)_2$	2	0,17	25	
$Sr(NO_3)_2$	2	0,10	49	9,5	$Hg_2(NO_3)_2$	4	0,1	74	
$Sr(NO_3)_2$	4	0,13	68						

При рассмотрении способности к обмену солей, катионы которых входят в состав одной подгруппы, становится очевидным, что и в этом случае наблюдается та же зависимость, которая была обнаружена при изучении обмена в нитратах элементов I группы: с увеличением радиуса катиона способность к обмену в анионе уменьшается.

Соли элементов побочной подгруппы обмениваются легче, чем главной; так, в нитрате цинка атомы кислорода подвижнее, чем в нитрате магния. Радиусы катионов [11] у этих солей одинаковы, но число гидратации у цинка больше, чем у магния, что и определяет, вероятно, бо́льшую способность к обмену нитрата цинка по сравнению с нитратом магния. Ионы кальция и кадмия имеют также почти одинаковые радиусы, но число гидратации у кадмия больше, и нитрат его более способен к обмену.

Ионы элементов II группы должны оказывать более сильное поляризующее действие на анион, чем ионы элементов I группы, и следовало бы ожидать, что атомы кислорода в нитратах первых будут подвижнее, чем во вторых. Однако полученные данные не совсем согласуются с этим предположением. У ионов натрия и кальция радиусы примерно одинаковы, а нитрат натрия более способен к обмену, чем нитрат кальция. Число гидратации у иона натрия равно 8, а у кальция 10,5, но так как гидратная оболочка кальция охватывает два нитрат-иона и на каждый приходится пять молекул воды, то в нитрате натрия условия для образования орто-формы более благоприятны, чем в нитрате кальция. То же самое можно сказать о нитратах лития и магния. У них также бо́льшая способность к обмену будет там, где число гидратации больше.

Нитраты катионов, стоящих в одном ряду периодической системы, такие как $LiNO_3$ и $Be(NO_3)_2$, $NaNO_3$ и $Mg(NO_3)_2$, у которых числа гидратации в расчете на один нитрат-ион примерно одинаковы, по способности к обмену также будут равны. У иона бария число гидратации больше, чем у цезия, и нитрат бария более способен к обмену, чем нитрат цезия.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим влияние катиона на анион, можно считать число гидратации катиона.

Катализатор, которым в данной реакции являются ионы водорода, оказывает, очевидно, поляризующее действие на анион.

Выводы

1. Изучен кислородный обмен в нитратах элементов II группы периодической системы.

2. Установлено, что у нитратов основной и побочной подгрупп способность к обмену падает с ростом радиуса катиона.

3. Обмен в нитратах основной подгруппы проходит медленнее, чем в нитратах побочной.

4. Высказано предположение, что обмен происходит в комплексах, в которые входит анион и катион с его гидратной оболочкой, и что скорость обмена зависит от числа гидратации катиона.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 19.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. S. Winter a. H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. (London), 631, 1942.
2. О. К. Скарре, В. Ф. Гречановский, Научн. зап. ДГУ, 49, 191, 1954.
3. Г. П. Миклухин, Докл. АН СССР, 70, 437, 1950.
4. А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая, Сб. «Изотопы в катализе», М., 1957, стр. 245.
5. А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая, Ж. физ. химии, 32, 1521, 1958.
6. А. И. Бродский, Е. И. Донцова, Докл. АН УССР, № 5, 39, 1939; № 6, 3, 1940.
7. О. К. Скарре, М. О. Терешкевич, Т. С. Шелехова, Ж. физ. химии, 34, 1599, 1960.
8. M. Eigen, E. Wicke, J. Phys. Chem., 58, 702, 1954.
9. O. Redliche, Monatsh. Chem., 86, 329, 1955.
10. G. Scatchard, S. S. Prentiss, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2696, 1932.
11. Л. Паулинг, Природа химической связи, М.— Л., 1947, стр. 337.

12. А. И. Бродский и Л. В. Сулима, Докл. АН СССР, 92, 589, 1953; А. И. Бродский и Н. А. Высоцкая, Докл. АН СССР, 101, 869, 1958.
13. H. S. Frank, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1789, 1941.
14. B. H. van Ruyven, Recueil trav. chim., 72, 739, 1953.
15. B. H. van Ruyven, Chem. weekbl., 52, 833, 1956.
16. R. Haase, Z. Electrochem., 62, 279, 1958.
17. J. B. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie, J. Chem. Phys., 66, 1, 1948.

STUDIES ON THE EFFECT OF THE CATION SPECIES ON THE MOBILITY OF THE OXYGEN ATOM IN ANIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS. II

O. K. Skarre and ***M. O. Tereshkevich*** *(Dniepropetrovsk)*

Summary

Oxygen exchange in nitrates of the elements of the second group of the periodic system has been studied. It has been found that for nitrates of the main and subgroups the exchange capacity falls with growth of the cation radius. The exchange in nitrates of the main group takes place slower than that for the subgroup. It has been suggested that exchange takes place in complexes in which the anion and cation with its hydrate film enter and that the exchange velocity depends upon the hydration number of the cation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКА И ОЛОВА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

М. Е. Простаков, А. И. Левин и В. П. Кочергин

Анодное поведение металлов, в частности цинка и олова, в щелочных растворах электролитов освещено в литературе совершенно недостаточно. Несколько подробнее к настоящему времени изучена ионизация железа в растворах едкого натра [1—5]. Было показано, что при этом возможны три процесса при различных плотностях тока.

При исследовании анодного поведения цинка в щелочной среде Ф. Ф. Файзуллин и Л. К. Юлдашева [6] нашли, что следствием растворения цинка является образование цинката. В дальнейшем, за счет гидролитического разложения цинкат на поверхности анода превращается в окись цинка

$$ZnO_2^{2-} + H_2O = ZnO + 2OH^- \qquad (1)$$

При этом на металле появляется оксидная пленка, с образованием которой анодный потенциал смещается в положительную сторону.

Т. И. Попова и В. Г. Багоцкий [7], изучая пассивирование цинка, установили, что каждой концентрации щелочи, температуре и скорости перемешивания электролита соответствует своя минимальная плотность тока, выше которой цинковый электрод становится пассивным; снижение температуры электролита уменьшает время пассивирования цинкового анода.

Подробных сведений о поведении олова при анодной поляризации его в щелочных растворах в литературе не имеется. Исключение составляет работа П. С. Титова [8], в которой приведены результаты изучения анодного пассивирования олова в щелочном электролите, содержащем станнат.

Ионизация алюминия и магния в щелочной среде была исследована А. А. Дьяковым [9] и И. Е. Титовой [10]. Здесь, однако, основное внимание было уделено механизму действия ингибиторов на скорость коррозии металлов.

Настоящее исследование было предпринято в целях более глубокого изучения механизма анодного поведения цинка и олова в растворах щелочи.

При этом имелось в виду, что сопоставление полученных экспериментальных данных с имеющимися к настоящему моменту теоретическими представлениями позволит выяснить некоторые особенности пассивирования исследуемых металлов.

Экспериментальная часть

Анодное поведение олова и цинка в щелочном растворе изучалось при помощи девятишлейфового осциллографа. Использование высокочувствительных шлейфов позволило непрерывно записывать ход поляризационных кривых на фотобумагу. Для записи изменения величины электродного потенциала использовался микроамперный шлейф с максимально допустимой нагрузкой 75 μA и внутренним сопротивлением 47 Ω. Ограничение силы тока в цепи этого шлейфа в допустимых для него пределах осуществлялось постоянным сопротивлением в 20 000 Ω. Использование высокочувствительного микроамперного шлейфа с достаточным сопротивлением цепи позволило

непосредственно фиксировать величину потенциала без применения какого-либо усилителя (например, катодного вольтметра); это важно потому, что в момент пассивации электрода, характеризующейся резким смещением потенциала в положительную сторону, происходит изменение полярности по отношению к принятому электроду сравнения. Сила тока и напряжение в цепи регистрировались двумя другими чувствительными шлейфами.

Для поляризации оловянного и цинкового электродов применялся постоянный ток от аккумуляторной батареи. Сила тока регулировалась чувствительным реостатом, движок которого постепенно перемещался с помощью электромотора постоянного тока; скорость перемещения движка, а следовательно, и величина анодной поляризации изменялись в определенных пределах в течение 8—9 *сек*.

Установка для снятия поляризационных кривых состояла из термостатированной электрохимической ячейки с каломельным электродом сравнения. Исследуемая цепь, идущая на осциллограф, таким образом, состояла из следующих электродов и промежуточных растворов:

$$Zn(Sn) \mid \text{щелочной пассивирующий раствор} \mid NaOH \mid,$$

$$\left| \begin{matrix} NaOH \\ KCl \end{matrix} \right| KCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

Кроме записи при помощи шлейфа, электродвижущая сила цепи при параллельных опытах контролировалась милливольтметром; градуирование последнего, а также и шлейфа производилось при помощи потенциометра ППТВ-1.

Электролит в ячейке перемешивался стеклянной мешалкой. Оловянный, цинковый аноды и платиновые катоды имели одинаковые размеры 2 × 1,5 *см*. Электроды в раствор опускались специальным приспособлением, одновременно с этим включался поляризующий ток и осуществлялась запись величины потенциала, силы тока и напряжения на клеммах ячейки. Опыты проводились при 20, 70, 80 и 90°. Используемые реактивы NaOH, $KBrO_3$, Na_2CrO_4 и другие были марки «х. ч.». Растворы готовились на дважды перегнанной воде.

Результаты изучения анодного поведения олова и цинка в щелочных растворах приведены на рис. 1—4.

На рис. 1 приведено изменение анодного потенциала олова и цинка в растворах, содержащих едкий натр 1, 5, 10 и 20 *г/л* (при 20°). Из рис. 1

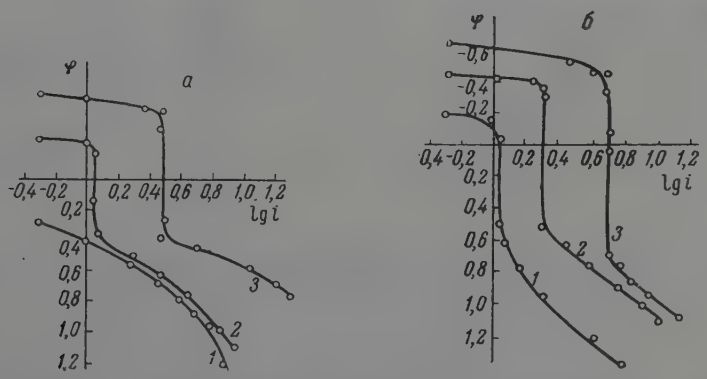


Рис. 1. Анодная поляризация цинка (*а*) и олова (*б*) при температуре 20° в растворе едкого натра различной концентрации: *1* — 5,0 *г/л*, *2* — 10,0 *г/л*, *3* — 20,0 *г/л*

видно, что при определенной минимальной плотности тока наступает резкое смещение анодного потенциала олова и цинка в положительную сторону. Величина плотности тока, при которой имеет место пассивирование металлов, возрастает с повышением содержания NaOH в растворе. Последнее находится в согласии с результатами исследования анодного поведения и пассивирования железа в растворах натрие-

вой щелочи различной концентрации [2], а также с результатами опытов Ф. Ф. Файзуллина и Л. К. Юлдашевой [6], Т. И. Поповой, В. С. Багоцкого [7] по изучению анодного поведения цинка в растворах NaOH.

Наблюдаемое резкое увеличение плотности тока, при которой наступает пассивирование олова и цинка, имеет место также при соответствующем повышении температуры щелочного раствора от 20 до 90° (рис. 2).

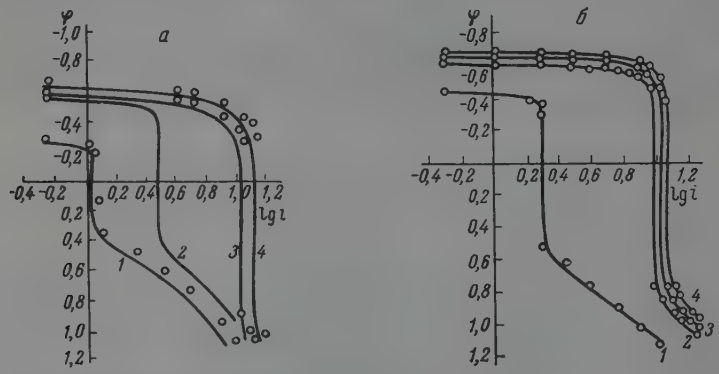


Рис. 2. Анодная поляризация цинка (*а*) и олова (*б*) в растворе едкого натра концентрации 10 *г/л* при температуре: *1* — 20°, *2* — 70°, *3* — 80°, *4* — 90°

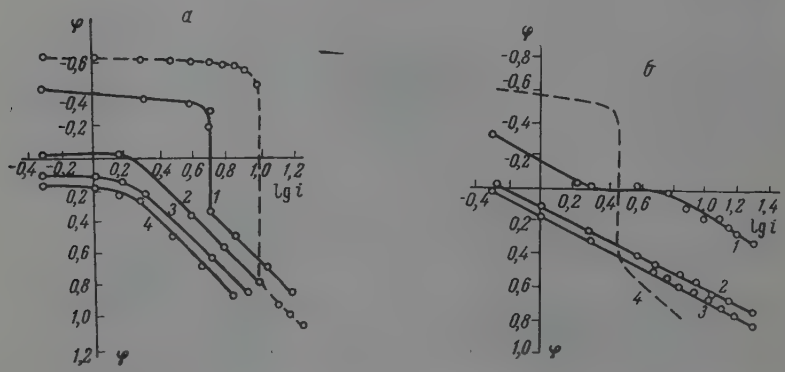


Рис. 3. Анодная поляризация олова (*а*) и цинка (*б*) при температуре 70° в растворе едкого натра концентрации 10 *г/л* с добавкой различного количества хромата натрия: *1* — 1,0 *г/л*, *2* — 3,0 *г/л*, *3* — 10,0 *г/л*, *4* — 20,0 *г/л*, *5* — без добавки хромата натрия

Однако при увеличении температуры раствора от 70 до 90° повышение минимальной плотности тока, при которой металлы пассивируются, было незначительным. Отсюда следует, что только при относительно малой температуре с небольшой плотностью тока можно ожидать достаточно быстрого пассивирования олова и цинка.

Из рис. 1 и 2 следует, что с изменением наложенного извне тока в малых пределах олово и цинк в щелочной среде первоначально анодно растворяются при одинаковом потенциале, но после достижения определенной величины плотности тока, когда наступает их пассивное состояние, анодный потенциал резко смещается в сторону положительных значений.

Это положение указывает на то, что образование пассивной пленки на олове, как и на металлическом цинке в щелочной среде, происходит через появление в растворе станнита натрия, степень гидролитического распада которого до окиси олова понижается при повышении в растворе содержания NaOH (рис. 1) и уменьшении температуры среды (рис. 2). Только при отмеченных условиях и при определенной минимальной плотности тока олово, как и цинк, пассивируется в щелочных растворах. Интересно

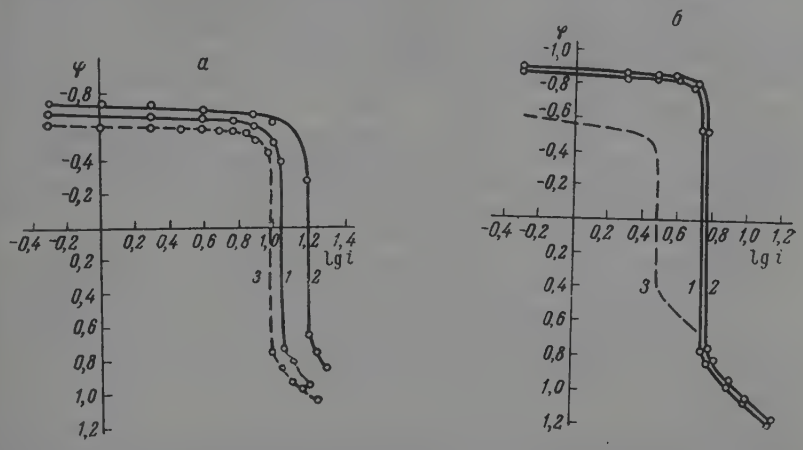


Рис. 4. Анодная поляризация олова (*а*) и цинка (*б*) при температуре 70° в растворе едкого натра концентрации 10 *г/л* с добавкой различного количества бромата калия: *1* — 1,0 *г/л*, *2* —3,0 *г/л*, *3* — без добавки бромата калия

отметить, что введение в щелочной раствор органических добавок: ОП-7 йодистого тетрабутиламмония, лейкотрона В и некоторых других, не изменяет условий пассивирования изучаемых металлов. Это указывает на то, что такие добавки при анодной поляризации не обладают специфической поверхностной активностью.

Внесение в щелочной раствор в различном количестве (1,20 *г/л*) хромата натрия понижает (рис. 3) плотность тока, необходимую для начала пассивирования олова и цинка. Последнее вызывается, видимо, протеканием процесса химического пассивирования металлов, наряду с их анодным электрохимическим пассивированием. При высоком содержании в щелочном растворе хромата натрия (10 и 20 *г/л*) образуются «рыхлые» пассивные пленки, которые в меньшей степени замедляют переход олова в раствор; при этом, как видно из рис. 3, потенциал анода линейно возрастает с логарифмом плотности тока (lg *i*). Особенно отчетливо указанная закономерность проявляется при анодной поляризации цинка в щелочном растворе, содержащем хромат натрия от 1 до 10 *г/л* (рис. 3, *б*).

Таким образом, окисные пленки на поверхности металла могут образоваться как в результате анодного окисления, так и за счет химического взаимодействия с окислителем. В случае анодного окисления суммарный процесс может быть описан уравнением:

$$y\mathrm{Me} + x\mathrm{H_2O} - 2xe \rightarrow \mathrm{Me}_y\mathrm{O}_x + 2x\mathrm{H}^+. \qquad (2)$$

Вероятность и скорость указанного процесса, так же как и любой другой анодной реакции, увеличивается при сдвиге потенциала в положительную сторону. Равновесный потенциал этого процесса для большинства

металлов лежит положительнее потенциала основной реакции ионизации и разряда металлических ионов, т. е.

$$Me - ze \rightarrow Me^{z+}. \quad (3)$$

Поэтому влияние окислов на кинетику реакции (2) наиболее резко проявляется именно в случае ионизации, а не осаждения металлов.

По своему характеру и интенсивности это влияние различно и зависит от свойств металла и среды, а также от адсорбции капиллярноактивных веществ и кислорода на поверхности [11]. Чаще всего влияние поверхностноактивных веществ сводится к пассивированию, т. е. к торможению процесса ионизации и к соответствующему повышению анодного потенциала (φ_a), при этом другие возможные анодные процессы (разряд или перезарядка ионов, имеющихся в растворе), как правило, протекают без видимых затруднений. Это указывает на то, что поверхностный слой обладает значительной металлической электропроводностью (например, слой Fe_3O_4 на железе). В таком случае и на закрытой поверхности может протекать беспрепятственно электрохимический процесс.

В наших опытах было замечено, что введение в щелочной раствор вместо хромата натрия бромата калия (рис. 4) изменяет анодное поведение олова и цинка при прочих одинаковых условиях (концентрации NaOH — 10 *л* и 70°). В последнем случае плотность тока, необходимая для начала пассивации металлов, с увеличением в щелочном растворе содержания бромата калия (1 и 3 *г/л*) растет. Естественно заключить, что подобное явление обусловлено появлением в электролите ионов Br^-, которые, как известно, обладают особенно высокой адсорбционной способностью. Активным агентом в процессе гидролитической адсорбции является кислород, находящийся на поверхности металла. В таком случае можно полагать, что поверхность металла ведет себя как кислородный газовый электрод. Кислород, адсорбированный на поверхности, частично ионизируется, т. е. переходит в раствор в присутствии воды в виде ионов гидроксила:

$$Me_xO + H_2O + 2Br^- \rightarrow Me_x^{2+}Br_2^- + 2OH^-, \quad (4)$$

при этом металлическая поверхность приобретает положительные заряды, которые могут взаимодействовать с анионами Br^-, растворенными в жидкой поверхностной пленке.

Таким образом, наряду с подщелачиванием раствора электрохимическая адсорбция Br^- увеличивает скорость растворения металла, способствует его депассивации.

Механизм столь заметного депассивирующего действия брома, как это следует из уравнения (4), сводится к адсорбционному вытеснению кислорода с поверхности металлов и изменению величины потенциала двойного ионного слоя. В результате скорость анодного растворения меняется, ибо она зависит прежде всего от потенциала ионного двойного слоя. Адсорбция хроматных анионов в отличие от брома неспособна активировать металл ни на какой стадии. Это связано с тем обстоятельством, что хроматные анионы образуют двойной слой с внешней обкладкой. Скачок потенциала при этом, подобно любому конденсатору, должен быть пропорционален заряду, т. е. числу адсорбированных хроматных ионов. Можно, следовательно, заключить, что специфическая адсорбция поверхностноактивных веществ как фактор, влияющий на кинетику электродных процессов, проявляется в значительной мере не только при разряде металлических ионов [12], но и при осуществлении обратной реакции ионизации металла.

Выводы

1. Исследовано анодное поведение олова и цинка в щелочных растворах и растворах, содержащих хромат натрия и бромат калия. С повышением температуры растворов, содержания в них NaOH и $KBrO_3$ отмечается возрастание плотности тока, необходимой для начала пассивации олова и цинка. Наоборот, введение в щелочной раствор хромата натрия до 20 *г/л* способствует пассивации металлов.

2. Изучение особенностей пассивирования металлов в щелочных электролитах показало, что особое значение при этом приобретают адсорбционные явления, весьма сильно влияющие на кинетику ионизации цинка и олова.

Уральский институт черных металлов,
Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск

Поступила
19.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, Ж. физ. химии, 20, 9, 1946.
2. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, 58, 1685, 1947.
3. В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 28, 824, 1954.
4. В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 28, 914, 1954.
5. Р. Х. Бурштейн, Тр. Четвертого совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, 603.
6. Ф. Ф. Файзуллин и Л. К. Юлдашева, Уч. зап. Казанск. ун-та, 116, № 5, 82, 1956.
7. Т. И. Попова, В. С. Багоцкий, Рефераты докладов и сообщений VIII Менделеевского съезда, секция 13, Изд-во АН СССР, 42, 1958.
8. П. С. Титов, Сб. научн. тр. Моск. ин-т цвет. мет. и золота, 25, 361, 1955.
9. А. А. Дьяков, Канд. диссертация, Свердловск, 1954.
10. И. Е. Титова, Ж. прикл. химии, 30, 576, 1957.
11. Б. Н. Кабанов, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, Disc. Faraday Soc., 1, 259, 1947.
12. А. И. Левин, Е. А. Укше, В. С. Колеватных, Ж. физ. химии, 28, 116, 1954.

ANODIC BEHAVIOR OF TIN AND ZINC IN ALKALINE ELECTROLYTES

M. E. Prostakov*, *A. I. Levin* and *V. P. Kochergin *(Sverdlovsk)*

Summary

The anodic behavior of tin and zinc in alkaline solutions and in solutions containing sodium chromate and potassium bromate has been investigated. With increase in solution temperature and in NaOH and $KBrO_3$ contents the current density required to start the passivation of tin and zinc increases. On the contrary, addition of sodium chromate to the solution in amounts up to 20 g/l facilitates passivation of the metals. The behavior towards passivation of tin and zinc in alkaline electrolytes showed that of singular importance in the process are adsorption phenomena, considerably affecting the ionization kinetics of the metals.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

К. К. Андреев, А. П. Глазкова и И. А. Терешкин

Известно, что многие взрывчатые жидкости, например, нитрогликоль, нитроглицерин, способны к устойчивому горению, идущему с постоянной скоростью. Если, однако, повышением давления увеличивать скорость горения, то по достижении определенного ее значения, как это было предсказано Ландау, возникает турбулизация жидкости на горящей поверхности.

Известно также, что при повышенных давлениях горение жидкостей может переходить во взрыв. Естественно было связать этот переход с наступлением турбулизации фронта горения за счет Ландау-эффекта. Однако в ряде работ, особенно в работах А. Ф. Беляева и Л. Д. Комковой [1] по горению жидких нитроэфиров было показано, что горение может идти устойчиво при давлениях и скоростях, значительно превышающих те, начиная с которых появляется турбулизация. Представляло интерес изучить горение в переходной области; некоторые результаты этого изучения на примере нитрогликоля составляют предмет настоящей статьи.

Нитрогликоль устойчиво горит при диаметре стеклянной трубки в 3—4 *мм* при давлениях более полуатмосферы с небольшой скоростью, составляющей около 2 *см/мин* при атмосферном давлении. Продукты горения в этих условиях далеки от химического равновесия и состоят главным образом из NO (90—98% от всего азота), из CO и CO_2 в соотношении около 7 : 1, небольшого количества метана и, возможно, формальдегида.

Объясняется это, по-видимому, тем, что скорость восстановления окиси азота при данном давлении мала и газы успевают охладиться, прежде чем эта реакция пройдет в значительной степени. Если же повысить давление, под которым идет горение, то уже одно это увеличивает скорость реакции, кроме того, она возрастает вследствие замедления охлаждения. В результате при некотором давлении, возрастающем при уменьшении диаметра, на значительном расстоянии над поверхностью жидкости появляется вторичное пламя. Это пламя отличается от первичного пламени по цвету, несравненно более ярко и имеет форму конуса, обращенного вершиною вниз; появление вторичного пламени ведет к резкому изменению состава газов — окись азота полностью превращается в азот; на величине скорости горения и росте ее с давлением появление вторичного пламени не отражается. При дальнейшем увеличении давления до ~ 20 *ата* горящая поверхность начинает колебаться, горение становится неравномерным и общая скорость распространения начинает расти гораздо быстрее, чем это было до изменения характера горения (рис. 1). В области давлений до появления пульсации рост скорости горения с давлением может быть выражен соотношением $u_м = 0{,}048\ p$, при более высоких давлениях $u_м = -7{,}5 + 0{,}518\ p$ ($u_м$ выражена в *г/см²сек*, p в *кг/см²*).

Более быстрому росту скорости горения с давлением можно было бы в принципе дать два объяснения.

1. При повышении давления вторичное пламя, зона высокой температуры, приближается к поверхности жидкости; это увеличивает количе-

ство тепла, передаваемого последней газами горения и, естественно, увеличивает скорость горения. Ведущая роль при этом во все большей степени переходит от реакции горения до NO к реакции горения до N_2.

2. Увеличение скорости горения связано с турбулизацией фронта горения, которая ведет к усилению теплообмена между газами горения и прифронтовым слоем жидкости.

Выбор между этими двумя объяснениями можно было сделать, сопоставляя влияние давления на горение жидкости, с одной стороны, и с другой — жидкости, желатинированной растворением в ней небольшого количества высокополимера, например нитроклетчатки. Из-за повышенной вязкости граница турбулизации по давлению в последнем случае

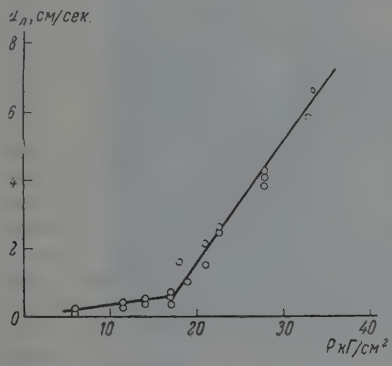


Рис. 1

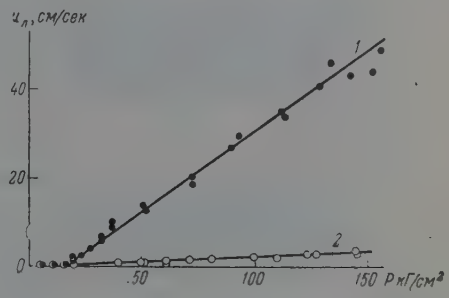


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости горения жидкого нитрогликоля от давления

Рис. 2. Зависимость скорости горения нитрогликоля от давления: *1* — жидкий нитрогликоль; *2*—желатинированный нитрогликоль

гораздо выше. На другие же этапы горения, протекающие в газовой фазе, в частности на появление вторичного пламени, содержание небольшого количества нитроклетчатки существенного влияния не оказывает.

Опыт показывает (рис. 2), что скорость горения желатинированного нитрогликоля медленно и линейно ($u_м = 0{,}075 + 0{,}0315\ p$) растет во всем изученном интервале давления; увеличение ускорения горения с давлением практически отсутствует. Это показывает, что основную роль в резком ускорении горения жидкости играет именно ее турбулизация. Этот вывод подтверждается изучением горения при помощи фоторегистра и скоростной киносъемочной камеры. При низких давлениях, например, при 6 *ата* (рис. 3) фотография показывает распространение горения нитрогликоля с одним первичным пламенем и небольшой (около 0,1 *см*) шириной зоны свечения. При 11 *ата* и выше наряду с узким первичным пламенем появляется яркое и широкое вторичное пламя, засвечивающее всю часть трубки над ним (рис. 4). Расстояние вторичного пламени от первичного в данных условиях опыта (внутренний диаметр трубки 5 *мм*, $p = 12$ *ата*) составляет 1,8 *см*; на рис. 5 показаны два мгновенных снимка горения нитрогликоля при 13,5 *ата*, расстояние вторичного пламени от поверхности жидкости постоянно — 1,2 *см*.

С увеличением давления расстояние l между пламенами уменьшается сначала быстро, а затем медленнее. Графически изменение этого расстояния с ростом давления (в *кг/см*²) показано на рис. 6. Для нитрогликоля оно может быть выражено соотношением $l = l_0\ p^{-1{,}65}$ *см*.

Горение желатинированного нитрогликоля (97% нитрогликоля + + 3% коллоксилина) при умеренно повышенных давлениях (11—12 *ата*) не

отличается существенно по характеру фотоснимка от горения нежелатинированной жидкости (рис. 7). Расстояние между вторичным и первичным пламенем составляло при 12 *ата* около 0,7 *см*. При бо́льших давлениях расстояние между пламенами становится меньше. Период индукции, по истечении которого в продуктах первичного пламени возникает вторичное пламя, с повышением давления сокращается. При дальнейшем повышении давления (до ~ 50 *ата*) вторичное пламя настолько близко подходит к первичному, что положение последнего и расстояние между пламенами становится трудно определить. Интересно, что посадка пламени не приводит к видимому изменению скорости горения и ее зависимости от давления. Это говорит о том, что ведущим во всем изученном интервале давлений является тот процесс, который определяет распространение горения до появления вторичного пламени.

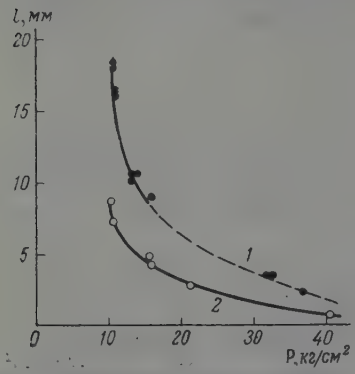


Рис. 6. Изменение расстояния между первичным и вторичным пламенами с давлением: *1* — жидкий нитрогликоль; *2*—желатинированный нитрогликоль. Пунктиром обозначена область пульсирующего горения

Горение нежелатинированной жидкости при умеренно повышенных давлениях существенно отличается от горения желатины. Уже при 16—20 *ата* расстояние между вторичным и первичным пламенами не остается постоянным. Вторичное пламя время от времени приближается вплотную к поверхности жидкости; иногда это происходит регулярно (рис. 8), иногда посадка пламени происходит через неравномерные промежутки времени (рис. 9). Моменты посадки и последующего отхода пламени совпадают с отчетливыми изменениями скорости перемещения поверхности жидкости. Следует полагать, что именно эти последние, представляющие собой проявление эффекта Ландау, и являются причиной подходов пламени. Турбулизация поверхностного слоя вызывает временное снижение температуры поверхности жидкости и замедление ее испарения. В результате этого вторичное пламя, скорость распространения которого относительно продуктов первичного пламени не успевает измениться, приближается к поверхности жидкости, от которой оно затем отбрасывается в результате ускоренного парообразования и сгорания в первичном пламени образовавшегося утолщенного прогретого слоя.

Еще более наглядно картина пульсирующего горения видна из рис. 10. За время, равное 0,03 сек., вторичное пламя дважды подходило и отбрасывалось от поверхности жидкости. На рисунке видны искажения поверхности жидкости, сопровождающие отбрасывание пламени. Скорость приближения пламени на этих снимках составляет около 100 *см/сек*, скорость его отбрасывания ~ 150 *см/сек* (скорость горения нитрогликоля в этом опыте составляла 2,3 *см/сек*). То, что именно пульсация на поверхности жидкости является причиной большой скорости горения и периодических колебаний вторичного пламени, а не наоборот, показывает, с одной стороны, отсутствие таких колебаний в случае желатины, а с другой — те опыты, в которых (рис. 11) вторичное пламя перемещалось, не доходя до поверхности жидкости, и не могло поэтому непосредственно на нее влиять. Горение же, несмотря на это, шло с повышенной скоростью. Обращает на себя внимание исчезновение четкого изображения поверхности жидкости в момент отброса вторичного пламени (рис. 9), по-видимому, из-за интенсивной турбулизации этой поверхности.

В целом турбулизация фронта горения обеспечивает перемешивание горячих слоев зоны горения с более холодными, дополняя таким обра-

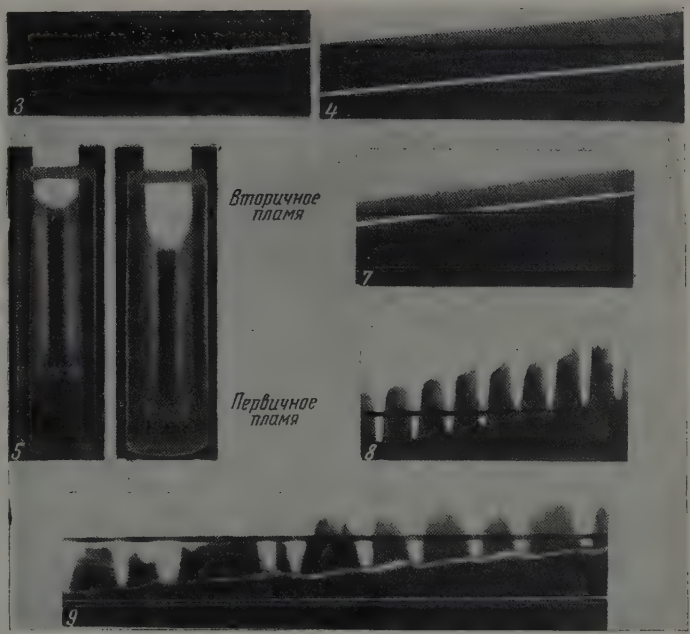


Рис. 3. Фотография горения жидкого нитрогликоля: $d=3{,}6$ *мм* $p = 6$ *ата*; $u_л = 0{,}19$ *см/сек*

Рис. 4. Фотография горения жидкого нитрогликоля: $d = 5{,}0$ *мм*; $p = 12$ *ата*; $u_л = 0{,}34$ *см/сек*. На рисунке видна узкая полоска первичного пламени и широкая полоса вторичного пламени

Рис. 5. Киносъемка горения жидкого нитрогликоля: $d = 3{,}7$ *мм*; $p = 13{,}5$ *ата*; $u_л = 0{,}48$ *см/сек*. Интервал времени между снимками 0,51 сек. Увеличение в 2,8 раза

Рис. 7. Фотография горения желатинированного нитрогликоля: $d=4{,}6$ *мм*; $p = 17$ *ата*; $u_л = 0{,}46$ *см/сек*. Рисунок аналогичен рис. 4

Рис. 8. Фотография горения жидкого нитрогликоля: $d = 3{,}5$ *мм*; $p = 16$ *ата*; $u_л = 1{,}10$ *см/сек*. На рисунке видно яркое вторичное пламя и его подходы к первичному пламени. Свечение первичного пламени очень слабое по сравнению со вторичным. Более отчетливо свечение первичного пламени видно на рис. 9

Рис. 9. Фотография горения жидкого нитрогликоля: $d = 5{,}0$ *мм*; $p = 17$ *ата*; $u_л = 1{,}31$ *см/сек*. Рисунок аналогичен рис. 8. Подходы вторичного пламени в отличие от рис. 8 нерегулярные

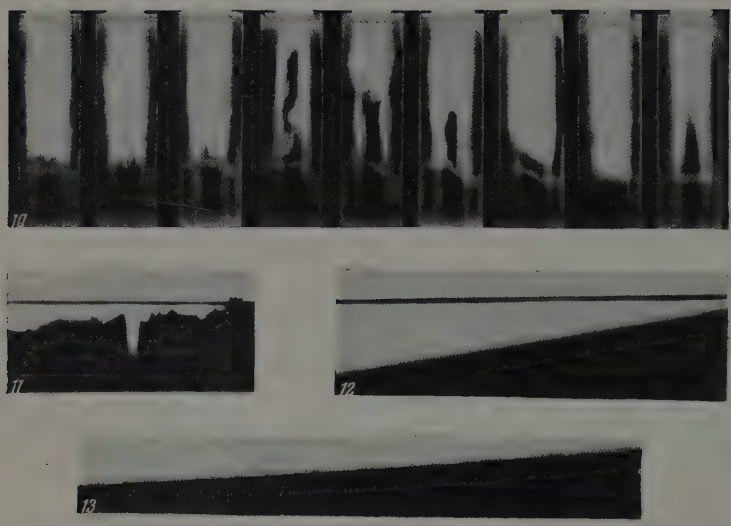


Рис. 10. Скоростная киносъемка горения жидкого нитрогликоля: $d = 3{,}7$ *мм*; $p = 17{,}5$ *ата*; $u_л = 2{,}3$ *см/сек*. Интервал времени между кадрами 0,0033 сек. Увеличение в 2,3 раза

Рис. 11. Фотография горения жидкого нитрогликоля: $d = 3{,}8$ *мм*; $p = 19{,}6$ *ата*; $u_л = 1{,}50$ *см/сек*. Рисунок аналогичен рис. 8 и 9. Подход вторичного пламени вплотную к первичному наблюдается только в одном месте

Рис. 12. Фотография горения жидкого нитрогликоля: $d = 3{,}8$ *мм*; $p = 49$ *ата*; $u_л = 14{,}9$ *см/сек*. На рисунке видна слабая по интенсивности полоска первичного пламени и на небольшом расстоянии от него — вторичное пламя

Рис. 13. Фотография горения желатинированного нитрогликоля: $d = 4{,}6$ *мм*; $p = 41$ *ата*; $u_л = 0{,}80$ *см/сек*. На рисунке представлена характерная для повышенного давления фотография. Первичное пламя почти сливается со вторичным пламенем

зом кондуктивную теплопередачу конвективной. При низких давлениях, когда отсутствует горячее вторичное пламя, это может приводить к затуханию горения из-за чрезмерного охлаждения зоны химической реакции большим количеством паров и даже капель жидкости, выбрасываемых в эту зону турбулизацией поверхности жидкости (нитроглицерин при атмосферном давлении); при промежуточных давлениях такой выброс может приводить к возникновению детонации, вследствие накапливания большого количества продуктов неполного сгорания со взвешенными в них каплями жидкости, как это и наблюдалось в случае нитроглицерина; при более высоких давлениях турбулизация приводит к сильному увеличению скорости горения; образующееся повышенное количество паров сгорает во вторичном пламени, как это наблюдается в случае нежелатинированного нитрогликоля.

Характер горения жидкости при этом, как он регистрируется на фотоснимке, существенно не отличается от горения желатины (рис. 12 и 13), хотя скорости горения различаются более, чем в десять раз.

При этом режиме горения жидкости скорость газообразных продуктов получается уже столь значительной, что даже в применявшихся узких трубках число Рейнольдса превосходит критическое значение. Для нитрогликоля по приближенному расчету при 25 *ата* Re = 3200, таким образом ускорение газообразования за счет турбулизации поверхностного слоя жидкости одновременно приводит к переходу движения газообразных продуктов с ламинарного на турбулентный режим. Это обстоятельство может быть существенным фактором как ускорения горения и перехода его во взрыв *, так и стабилизации горения. Опасным в смысле возникновения взрыва является, по-видимому, накопление взвеси частиц взрывчатого вещества в промежуточных газообразных продуктах превращения. Турбулизация жидкости способствует этому накоплению; интенсивная турбулизация в газовом потоке, напротив, может способствовать сгоранию этой взвеси, препятствовать ее накоплению.

Наблюдавшийся рост скорости значительно меньше, чем тот, который мог бы быть достигнут за счет одного изменения температуры пламени при теплопроводностном горении. Так, если принять $E = 40\,000$ *кал*, то переход температуры горения от 1914 к 3350°K (расчетная температура горения нитрогликоля при 100 *ата*) должен был по формуле Зельдовича — Беляева привести к увеличению скорости горения в 22 раза. В действительности скорость горения увеличивается только приблизительно в десять раз.

Описанная картина процесса является типичной; в отдельных опытах наблюдались разного рода отклонения от нее — возникновение взрыва при поджигании, преходящее замедление или ускорение процесса, причины которых — случайные или закономерные — требуют уточнения.

В заключение отметим, что характер вторичного пламени довольно отчетливо показывает, что оно не отвечает требованиям теории Я. Б. Зельдовича, т. е. не является ведущим по отношению к горению жидкости, по крайней мере, в изученном интервале давления. Подготовка продуктов первичного пламени к появлению вторичного является, по-видимому, не только тепловой **, но имеет более сложный характер.

Авторы выражают признательность С. В. Чуйко за предоставление для иллюстрации статьи некоторых снимков из его дипломной работы.

---

* Отметим в этой связи, что в трубках большого диаметра, где критическое значение числа Рейнольдса достигается при меньшей скорости движения газа, горение легче переходит во взрыв.

** По опытам И. И. Полякова давление, при котором появляется вторичное пламя, уменьшается при увеличении диаметра трубки, т. е. при относительном уменьшении теплопотерь.

Выводы

1. Горение жидкого нитрогликоля до ~ 20 *ата* идет равномерно со скоростью, растущей медленно и пропорционально давлению; при больших давлениях наступает турбулентное пульсирующее горение, скорость которого в несколько раз больше и линейно растет с давлением, вплоть до изученного предела давления (150 *ата*).

2. Горение слабожелатинированного нитрогликоля до 150 *ата* распространяется равномерно, со скоростью, несколько меньшей, чем скорость невозмущенного горения жидкости, и медленно растущей пропорционально давлению. Турбулизации горения до 150 *ата* не наблюдается.

3. Начиная с давлений около 10 *ата*, при горении наблюдается вторичное пламя, расположенное при низких давлениях на значительных расстояниях, при повышенных — в непосредственной близости к поверхности жидкости. При пульсирующем горении (нежелатинированный нитрогликоль) расстояние между пламенами колеблется.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
25.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев и Л. Д. Комкова, Физика взрыва, Сборник № 2, стр. 175, 1953.

EFFECT OF PRESSURE ON THE BURNING OF LIQUID EXPLOSIVES

***K. K. Andreev, A. P. Glazkova* and *I. A. Tereshkin* (*Moscow*)**

Summary

The burning of liquid nitroglycol up to ~20 atm. proceeds uniformly at a rate increasing slowly and proportionately to the pressure. At high pressures turbulent, pulsating burning sets in, the rate of which is several times higher, and grows linearly with pressure up to the highest pressure investigated (150 atm.) The burning of weakly gelatinized nitroglycol up to 150 atm. spreads out uniformly with a rate somewhat below that of unperturbed liquid burning and increases slowly, proportionately to the pressure. No turbulent burning is observed up to 150 atm. Beginning with pressures of about 10 atm. a secondary flame is observed during the burning process. This flame at low pressures is situated at a considerable distance from and at elevated pressures in the immediate vicinity of the liquid surface. During pulsating burning (non-gelatinized nitroglycol) the distance between the flames varies.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

О СВЯЗИ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ В СТАНДАРТНОМ МЕТОДЕ ЛКАО, ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ДАННЫХ

М. М. Местечкин

В простом методе ЛКАО энергетическая матрица определяется следующим равенством

$$H^{эфф} = \alpha I + \beta M. \tag{1}$$

Здесь I — единичная, M — так называемая топологическая матрица молекулы, элементы которой равны единице для соседних атомов углерода, связанных π-связью, и нулю — в остальных случаях. В данном методе α и β рассматриваются как эмпирические параметры одинаковые для группы молекул с близкими свойствами, например, ароматических. Полная энергия π-электронов равна

$$E = SpP\,(\alpha I + \beta M), \tag{2}$$

где P — матрица порядков связей. Sp означает сумму диагональных элементов матрицы.

Известно, что для согласования результатов расчета по методу ЛКАО с экспериментальными данными параметру β приходится приписывать два существенно различных значения (параметр α в окончательных формулах обычно отсутствует). Например, для ароматических молекул из термохимических данных следует $\beta_к \approx -1$ eV, в то время как спектроскопические данные дают $\beta_с \approx -2{,}3$ eV [1]. У различных авторов приводятся несколько различные значения β. Это связано еще с тем, что иногда учитывают энергию упругой деформации остова, приводящую к изменению β примерно на 0,7 eV. Однако расхождение $\beta_с$ и $\beta_к$ во всех случаях приблизительно соответствует указанному здесь.

Этот факт не может быть объяснен простой теорией ЛКАО, которая, постулируя вид энергетической матрицы (1), оперирует только с одним набором значений параметров.

Дальнейшие улучшения метода ЛКАО связаны с явным включением взаимодействия π-электронов между собой в оператор энергии [2]. Эти более точные методы, требующие гораздо более сложных вычислений, не приводят к значительному улучшению согласия с экспериментальными данными для молекул ненасыщенных углеводородов.

Вместе с тем, простой метод ЛКАО обладает той привлекательной чертой, что явным образом связывает свойства молекулы, определяемые матрицей $H^{эфф}$, а следовательно, матрицей M, с топологией молекулы, т. е. ее строением. Это видно из того, что для задания матрицы M достаточно знать, какой атом с каким непосредственно валентно связан в данной молекуле, имеются ли в ней замкнутые циклы, как они соединены между собой и т. д. Матрица M, в частности, полностью определяет порядки связей молекулы, которые характеризуют прочности связей и их длины. В этой теории, таким образом, можно проследить связь взаимного влияния атомов в молекуле с ее химической структурой.

Мы покажем, что теория, включающая в оператор энергии взаимодействие π-электронов, при определенных ограничениях приводит к энерге-

тической матрице, имеющей форму (1), но с двумя наборами значений параметров. Примем оператор энергии в виде

$$\mathcal{F} = \mathcal{H}_{\text{ост}} + \mathcal{G}, \tag{3}$$

где $\mathcal{H}_{\text{ост}}$ — оператор энергии π-электрона в поле остова молекулы, $\mathcal{G}$ — оператор кулоновского отталкивания с остальными π-электронами. Тогда можно показать [3], что при пренебрежении кулоновскими интегралами удаленных атомов и всеми обменными интегралами порядки связей для альтернантных углеводородов получаются такими же, как и в простом методе ЛКАО. Энергетическая матрица принимает ту же форму, что и $H^{\text{эфф}}$

$$F = \alpha_{\text{с}} I + \beta_{\text{с}} M \tag{4}$$

Здесь

$$\alpha_{\text{с}} = h + \frac{1}{2} Q + V, \tag{5}$$

$$\beta_{\text{с}} = g - \frac{1}{2} pR, \tag{6}$$

$h = \int \chi_p \mathcal{H}_{\text{ост}} \chi_p d\tau$; $g = \int \chi_p \mathcal{H}_{\text{ост}} \chi_q d\tau$; χ_p и χ_q — соседние атомные орбиты, Q — кулоновский интеграл взаимодействия π-электронов, локализованных у данного атома, V — энергия взаимодействия π-электрона, локализованного у данного атома, со всеми остальными π-электронами, p — среднее значение порядка связей у данного типа молекул, R — кулоновский интеграл взаимодействия π-электронов, локализованных у двух соседних атомов.

Собственные значения матрицы F, взятые с обратным знаком, имеют смысл потенциалов ионизации. Поэтому собственные значения F можно считать весьма близкими к электронным уровням молекулы. Поскольку положение электронных уровней определяет оптические свойства молекул, коэффициенты в (4) назовем спектроскопическими.

Формула для полной энергии при учете взаимодействия в таком приближении имеет вид

$$E = \frac{1}{2} SpP\,(H^{\text{ост}} + F) = SpP\,(\alpha_{\text{к}} I + \beta_{\text{к}} M), \tag{7}$$

где

$$\alpha_{\text{к}} = h + \frac{1}{4} Q + \frac{1}{2} V; \tag{8}$$

$$\beta_{\text{к}} = g - \frac{1}{4} pR. \tag{9}$$

Коэффициентам в формуле (7) дадим название калориметрических, так как термохимические методы связаны с определением полной энергии молекулы.

Равенство порядков связей, вычисленных по простому методу ЛКАО и в данной теории, означает, что оба метода приводят к одинаковому распределению электронного заряда в молекуле и к одинаковым длинам связей. Из сопоставления формул (4) с (1) и (2) с (7) следует, что простой метод ЛКАО с одним набором значений параметров не может давать одновременно такие же значения электронных уровней и полной энергии, как и теория, приближенно учитывающая взаимодействие. Для совпадения электронных уровней надо принять, что параметры простого метода ЛКАО удовлетворяют соотношениям

$$\alpha = \alpha_{\text{с}}, \beta = \beta_{\text{с}}.$$

В то время как равенство полных энергий, получаемых обоими методами, влечет за собой

$$\alpha = \alpha_{\text{к}}, \quad \beta = \beta_{\text{к}}.$$

Отсюда становится ясным, почему при сравнении результатов расчетов по простому методу ЛКАО с экспериментом получаются различные значения параметров из спектров и из калориметрических данных.

Формулы (9) и (6) приводят к равенству

$$\beta_c - \beta_к = -\frac{1}{4} pR. \tag{10}$$

$\alpha_к$ выпадает из большинства расчетов, связанных с определением энергии связи соединений по отношению к этилену. α_e можно оценить, заменяя интегралы энергией взаимодействия точечных зарядов по методу Попла [2]. Тогда для альтернантных углеводородов получаем

$$h + V = -J, \tag{11}$$

где J — потенциал ионизации атома углерода в валентном состоянии с sp^2 гибридизацией. Согласно работе [4]

$$Q = J - A, \tag{12}$$

где A — сродство к электрону атома углерода. Отсюда

$$\alpha_c = -\frac{J + A}{2}. \tag{13}$$

Можно указать на связь этого параметра со значением глубины потенциальной ямы в методе металлической модели [5, 6]. Взяв численные значения J и A из работы [4], получим

$$\alpha_c = -\frac{11{,}22 + 0{,}69}{2} \approx -6{,}0 \text{ eV}. \tag{14}$$

Формулы (10) и (14) можно сопоставить с экспериментальными данными. Согласно [4] значение интеграла R для расстояния между атомами, равного длине связи в бензоле, равно 7,3 eV. Среднее значение порядка связи в ароматических соединениях примерно 0,60. С этими значениями (10) дает

$$\beta_c - \beta_к \approx -1{,}1 \text{ eV}.$$

Это соответствует приведенным ранее данным, из которых следует

$$\beta_c - \beta_к \approx -1{,}3 \text{ eV}.$$

Значение α_c дает возможность вычислить потенциал ионизации бензола. Согласно простому методу ЛКАО энергия высшего заполненного уровня бензола равна $\alpha_c + \beta_c$.

Следовательно, потенциал ионизации

$$J_{бенз} = -\alpha_c - \beta_c \approx 8{,}3 \text{ eV}.$$

Экспериментальное значение 9,24 eV [7]. Такое совпадение можно считать удовлетворительным, если учесть, что для получения формулы (4) приходилось делать предположения, которые выполняются с точностью до $\sim$ 20—30%.

Автор приносит глубокую благодарность М. Г. Веселову за многочисленные ценные советы и обсуждения.

Выводы

1. Показано, что различие параметров простого метода ЛКАО, определяемых из спектроскопических и термохимических данных, может быть объяснено в теории, учитывающей взаимодействие π-электронов между собой.

2. Полученное для этих параметров соотношение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
25.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kauzmann, Kuantum Chemistry, New-York, 1957.
2. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69, 1951; J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375, 1953.
3. М. М. Местечкин, Вестн. ЛГУ, № 4, 1960.
4. R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 466, 787, 1952.
5. М. Г. Веселов, Т. Н. Рекашева, Вестн. ЛГУ, № 5, 1954.
6. Т. К. Ребане, Вестн. ЛГУ, № 22, 1957.
7. Ф. И. Вилесов, Диссертация, ЛГУ.

RELATION BETWEEN THE PARAMETERS OF THE SIMPLE LCAO THEORY, DETERMINED FROM DATA OF DIFFERENT SOURCES

M. M. Mestechkin *(Leningrad)*

Summary

The relation between parameters of the simple LCAO MO theory, obtained from spectral and from thermochemical data has been investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНАБАЗИНА

С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова и Ф. Д. Алашев

Полярографическое исследование анабазина представляет двоякий интерес. С одной стороны, в связи с его большим практическим значением необходимо установить оптимальные условия для его количественного полярографического определения, с другой, представляет несомненный интерес проследить влияние пиперидинового остатка на деполяризационные свойства пиридинового кольца и его способность вызывать каталитическое выделение водорода. В литературе, кроме небольших работ [1,2], никаких сведений о полярографическом поведении анабазина нет.

В данной работе исследовано полярографическое поведение анабазина в широком интервале pH растворов, изучен характер наблюдаемых волн и обсужден механизм электродных процессов, а также определены обе константы его диссоциации.

Экспериментальная часть

Полярографирование, как правило, производилось на визуальном полярографе в атмосфере азота в термостатированной ячейке [3], в основном при температуре 25 ± ± 0,1°. Работа проведена с двумя капельными электродами; оба они имели лопаточки для принудительного отрыва капель [4]. Электроды имели характеристики: № 1: $m = 3{,}96$ *мг · сек*$^{-1}$, $t = 0{,}18$ *сек*, $m^{2/3}\ t^{1/6} = 1{,}87$ *мг*$^{2/3}$*· сек*$^{-1/2}$; № 2 : $m = 1{,}62$ *мг·сек*$^{-1}$, $t = 0{,}35$ *сек*, $m^{2/3}\ t^{1/6} = 1{,}16$ *мг*$^{2/3}$*·сек*$^{-1/2}$.

Токи измерялись микроамперметром М-95. В значения токов вносилась поправка на остаточный ток фона. Анодом служил выносной насыщенный каломельный электрод. Потенциал капельного электрода определялся по отношению к вспомогательному выносному насыщенному каломельному электроду при помощи потенциометра с расширенными пределами измерений [5].

Часть кривых, в частности дифференциальные, были записаны на регистрирующем полярографе ЦЛА Энергочермета системы С. Б. Цфасмана [6]; исправление потенциалов при этом производилось по описанному ранее способу [7].

Полярограммы снимались в буферных растворах, представлявших собой смеси: HCl — KCl; двузамещенный фосфат калия — лимонная кислота; бура — HCl; бура — NaOH. pH растворов контролировался потенциометром ЛП-5 со стеклянным электродом.

Константы диссоциации анабазина были определены потенциометрическим титрованием 0,1 *M* раствора анабазина-основания 0,1 *N* HCl (со слепым титрованием воды тем же раствором HCl) и 0,1 *M* раствора дихлоргидрата анабазина 0,1 *N* раствором NaOH (с параллельным титрованием воды). В обоих случаях получены практически одни и те же значения констант диссоциации: $pK'_A = 3{,}5$ и $pK''_A = 9{,}4$ ($t° = 20°$, ионная сила 0,1).

Анабазин был получен из технического анабазин-сульфата. Разделение смеси лупинин-анабазин (т. кип. 125—127°/5 *мм*) осуществлено фторосиликатным методом [8]. Полученное основание дважды перегнано в вакууме; т. кип. 129°/7 *мм*, $n_D^{20} = 1{,}5445$. Все применявшиеся в работе реактивы имели квалификацию «х. ч.» или «ч. д. а.».

Обсуждение результатов

В интервале pH растворов от 4,0 до 10,8 анабазин дает трехступенчатые полярограммы. Первые две ступени, как будет показано, отвечают разряду иона анабазиния, третья — последняя — представляет собой каталитическую волну водорода. На рис. 1 в качестве образца приведены полярограммы 0,48 *ммол* растворов анабазина при pH, равном 7,8 и 10.

В сильно кислых растворах (pH≈1) волн анабазина различить не удается: на полярограммах наблюдается лишь кажущийся сдвиг разряда фона примерно на 80 mV к менее отрицательным потенциалам. При pH = =2,0 становится заметной общая волна разряда анабазина (рис. 2, *а*); распознать наличие двух волн удается лишь на дифференциальной кривой (рис. 2, *б*) и на графике lg i — E, по которому удалось [9] установить предельные токи и другие характеристики обеих ступеней. Каталитическая

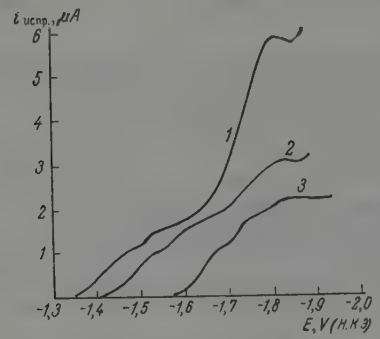


Рис. 1. Полярограммы растворов анабазина при pH, равном: *1* — 7,0; *2* — 8,0; *3* —10,0

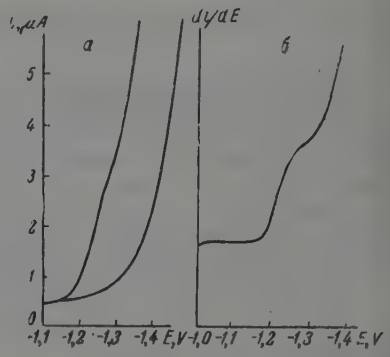


Рис. 2. *а* — обычная и *б* — дифференциальная полярограммы раствора анабазина при pH = 2,0

волна при pH = 2,0 не видна; о ее присутствии свидетельствует кажущийся сдвиг разряда фона на ~130 mV. При pH = 3,0 первые две волны отделены друг от друга, третья — проявляется более ранним разрядом фона (~180 mV). При pH = 4,0 уже удается проследить всю каталитическую волну; она очень велика — в случае электрода № 2 уже при концентрации анабазина $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ *M* ее предельный ток достигает около 10 μA. В растворах с более высоким pH третья волна имеет характерную для необратимых каталитических волн форму закругленного максимума [10].

Высоты первых двух волн до pH = 10 практически не зависят от pH раствора, высота каталитической волны падает с ростом pH и практически исчезает при pH 10,8 (см. ниже, рис. 9). При pH > 10 первая и вторая волны начинают сливаться, их суммарная высота с ростом pH падает, так что волна почти исчезает при pH = 12. При этом происходит изменение формы волны — на ней появляется округленный максимум (см. ниже, рис. 8).

Природа первых волн. В растворах с pH < 10 при низких концентрациях (c) анабазина (для электрода № 1 c < 0,3, для № 2 c < 0,5 *ммоля*) вторая ступень на полярограммах отсутствует, а высота первой изменяется линейно с концентрацией c. При увеличении c первая волна достигает предела и далее с ростом c не изменяется, при этом появляется вторая волна, и суммарная высота первых двух волн растет пропорционально c. Съемка полярограмм растворов анабазина при разных высотах ртутного столба над капельным электродом (h_{Hg}) показала, что максимальная высота первой ступени изменяется линейно с h_{Hg}, тогда как суммарная высота первых двух волн изменяется пропорционально $h_{Hg}^{1/2}$. Эти данные говорят о том, что первая ступень представляет собой адсорбционную предволну [11], а вторая — основную волну разряда анабазина.

Возникновение адсорбционной предволны обусловлено адсорбцией продукта электрохимической реакции на поверхности электрода [11]. Максимальная высота адсорбционной ступени отвечает полному заполнению электродной поверхности монослоем продукта электрохимической реакции. Адсорбционные предволны наблюдаются обычно при обратимых электрохимических процессах. Анализ формы предволны и основной волны показал, что обе они в широком интервале изменения pH растворов описываются уравнением типа:

$$E = \varepsilon_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{2/3}}{i_{\text{пр}} - i}, \qquad (1)$$

где i и $i_{\text{пр}}$ — сила тока и предельный ток, соответственно, ε_0 — характеристический потенциал волны, не зависящий от концентрации деполяризатора и отвечающий точке на волне при $i^{2/3} = i_{\text{пр}} - i$. В случае основной волны величины i и $i_{\text{пр}}$ брались за вычетом тока предволны $i_{\text{а}}$, т. е. учитывался только ток разряда частиц, продукт восстановления которых не

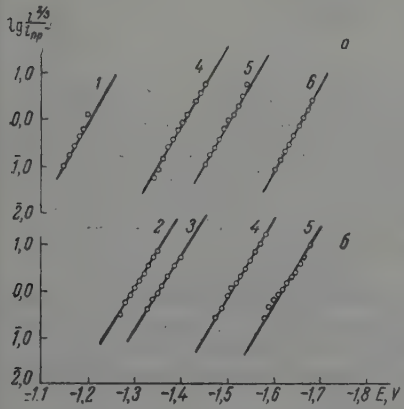


Рис. 3. *а* — предволна и *б* — основная волна растворов анабазина в координатах $E - \lg i^{2/3}/(i_{\text{пр}} - i)$; pH раствора: *1*—2,0; *2*—3,0; *3*—5,0; *4*—7,0; *5*—9,0; *6*—10,0

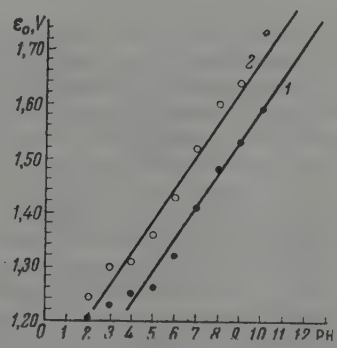


Рис. 4. Зависимость потенциалов ε_0 от pH раствора *1* — адсорбционной предволны и *2* — основной волны

адсорбируется на ртутной поверхности. Образцы графиков волн в координатах $E - \lg i^{2/3}/(i_{\text{пр}} - i)$ для предволны (*а*) и основной волны (*б*) приведены на рис. 3. Форма волны, описываемая уравнением (1), отвечает обратимому одноэлектронному электрохимическому процессу с быстрой димеризацией электродных продуктов [12—14]. Перенос электрона в условиях первых волн анабазина происходит, согласно правилу Шиката—Тати [15], к менее отрицательному азоту пиридинового кольца (pK'_A анабазиния по пиридиниевому азоту составляет 3,5, по пиперидиниевому $pK''_A = 9{,}4$). Разряду подвергается, по-видимому, дикатион анабазиния. Образующиеся радикалы (монокатионы) димеризуются, давая соответствующие ди-пиперидильные произвольные тетрагидродипиридила. Этот процесс аналогичен, видимо, образованию N,N-диалкилдигидродипиридилов при восстановлении на ртутном электроде N-алкилпиридиниевых солей [16—18].

Следует отметить, что уравнение (1) справедливо лишь для случая, когда димеризация электродных продуктов происходит не на поверхности

электрода, а в объеме раствора, в так называемом реакционном слое [12, 14, 19—21]. Справедливость выражения (1) для предволны в условиях, когда электродные продукты — радикалы — адсорбированы на поверхности электрода,— факт, не нашедший еще удовлетворительного объяснения.

Максимальная высота предволны соответствует полному заполнению поверхности электрода монослоем свободных радикалов и образовавшихся из них димеров. Если бы предволна соответствовала только адсорбированным радикалам, то из-за их быстрого удаления путем димеризации не удалось бы наблюдать максимального тока адсорбционной волны, отвечающего полному заполнению поверхности, тем более, что скорость димеризации радикалов возрастает пропорционально квадрату их концентрации.

Из значения максимальной высоты адсорбционной предволны можно рассчитать поверхность электрода, приходящуюся на каждую адсорбированную частицу [11]. Считая, что площадь димера вдвое превышает поверхность, занимаемую радикалом, для последней находим [11]:

$$A = \frac{13{,}5\, nm^{2/3}}{\bar{i}_a\, t^{1/3}} \approx 70\ \text{Å}^2.$$

Потенциалы, при которых наблюдаются основная и адсорбционная волны, зависят от pH среды. При увеличении pH раствора волны сдвигаются к отрицательным потенциалам. Зависимость характеристических потенциалов ε_0, определяемых уравнением (1), от pH для адсорбционной и основной волн разряда анабазина приведена на рис. 4. Зависимость эта в обоих случаях прямолинейна, причем для обеих ступеней $\Delta\varepsilon_0/\Delta pH = -59$ mV. Это указывает на участие в электродном процессе одного протона. При pH = 7,0 $\varepsilon'_0 = -1{,}41$ V и $\varepsilon''_0 = -1{,}51$ V.

В предположении, что волна разряда анабазина определяется его диффузией и что на электроде происходит перенос одного электрона, по уравнению Ильковича был вычислен коэффициент диффузии анабазина. Он оказался равным около $2 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, т. е. очень высоким для сравнительно крупной молекулы анабазина.

Попытки микро-кулонометрически определить число электронов, переносимых в процессе разряда анабазина, привели к неожиданному результату: высота волны разряда анабазина уменьшалась на несколько процентов в течение первых нескольких минут электролиза (при потенциале предельного тока как предволны, так и основной волны) и далее оставалась неизменной, независимо от длительности пропускания тока. Единственным результатом электролиза был довольно быстрый сдвиг кривой кажущегося разряда фона (после каталитической волны) к положительным потенциалам (рис. 5). Этот сдвиг обусловлен, вероятно, каталитическим выделением водорода, вызываемым побочными продуктами восстановления анабазина, накапливающимися в растворе.

Съемка полярограмм раствора анабазина при разных температурах показала, что с ростом температуры предволна, не изменяясь по высоте, постепенно сливается с основной волной (рис. 6). Это указывает на уменьшение адсорбции продуктов восстановления. Суммарный предельный ток первых двух волн анабазина с увеличением температуры сильно возрастает. Его температурный коэффициент аномально высок для диффузионного тока. Зависимость $\lg i_{пр}$ от $1/T$ для суммарной высоты разряда анабазина при pH = 8 представлена на рис. 7. Там же для сравнения приведена (кривая *2*) температурная зависимость диффузионного тока N-этилпиридиний йодида.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что волна разряда анабазина не является обычной волной восстановления. Сохранение ее

высоты при электролизе почти постоянной указывает на практически полную регенерацию электродного продукта, что может иметь место лишь в случае каталитического процесса. Действительно, как показали опыты, при 75° предельный ток разряда анабазина не зависит от высоты ртутного столба, т. е. его ограничение является чисто кинетическим. Можно предположить, что образовавшиеся в результате взаимодействия радикалов дипиперидильные производные тетрагидродипиридила неустойчивы и медленно распадаются в растворе с образованием исходного анабазина.

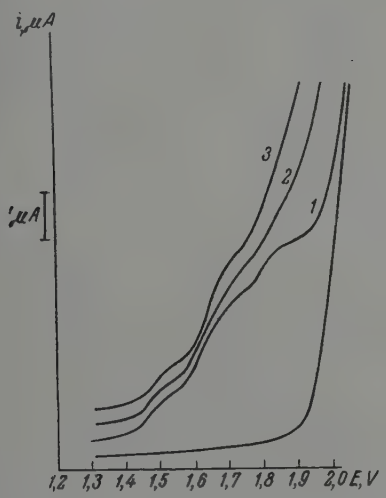


Рис. 5

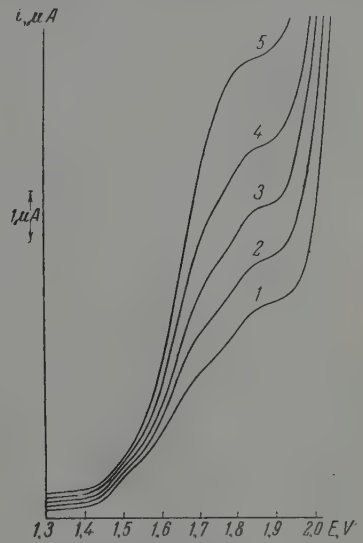


Рис. 6

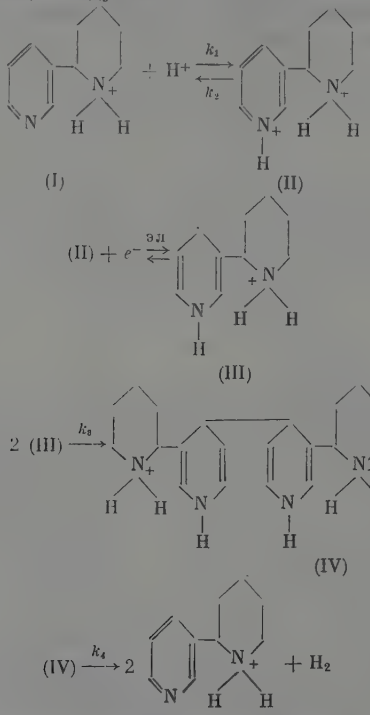
Рис. 5. Изменение вида полярограмм анабазина при микроэлектролизе его 0,48 *ммол* раствора при pH=9,0; *1* — до электролиза; *2* — после 10 мин.; *3*—20 мин. электролиза при $E = -1{,}74$ V; объем раствора 0,20 *мл*

Рис. 6. Волны анабазина в растворе с pH=8,0 при разных температурах: *1*—15°; *2*—25°; *3*—35°; *4*—45°; *5*—55°

и молекулы водорода. При 25° скорость этого процесса настолько невелика, что предельный ток основной (первой) волны определяется главным образом диффузией анабазина из массы раствора. При повышении температуры в общей подаче деполяризатора к электроду становится заметной доля анабазина, регенерированного из димера, и, наконец, при температуре выше 50° процесс распада производного дипиридила протекает настолько быстро, что перестает быть лимитирующей стадией. Скорость процесса при высоких температурах определяется, по-видимому, теми же факторами, что и обычные каталитические волны, т. е. скоростями взаимодействия анабазина-основания с донорами протонов и исчезновения образовавшегося деполяризатора под влиянием оснований, имеющихся в растворе [14, 21]. Об изменении природы лимитирующей стадии процесса с ростом температуры свидетельствует также излом на графике $\lg i_{пр}$ — — $1/T$ (рис. 7). Из рис. 7 видно, что скорость-определяющая стадия при более высоких температурах протекает с большей экспериментальной энергией активации E. Следует отметить, что эта энергия активации включает в себя слагаемые с соответствующими коэффициентами, отвечающие как скоростям реакций, так и факторам, связанным с коэффициентом диффу-

зии, например толщине реакционного слоя. Значение E при высоких температурах равно 6300 *ккал*, при низких — 4500 *ккал*, в случае диффузионно ограниченного процесса (волна N-этилпиридиния) $E = 2200$ *ккал*.

Совокупность опытных данных позволяет представить механизм процессов, отвечающих первым двум волнам псевдовосстановления на полярограммах анабазина, следующей схемой:



(1)

(2)

(3)

(4)

Как уже отмечалось, при pH>10 волны разряда меняют свой характер: предволна сливается с основной волной, при pH >10,8 на волне исчезает площадка предельного тока, и она приобретает вид максимума; ее высота падает с ростом pH (рис. 8). Исчезновение предволны обусловлено, по-видимому, снижением адсорбируемости свободных радикалов (III), вызванных потерей протона у пиперидинового азота в щелочной области (pK_A'' анабазина — 9,4). В этих условиях, вероятно, легче адсорбируется исходный анабазин, а не продукт его восстановления, так что полярограмма приобретает вид необратимой каталитической волны водорода [10]. Снижение ее высоты с ростом pH указывает на то, что в этих условиях, так же как и при высоких температурах, лимитирующей стадией становится не процесс распада димера (IV), а реакция образования (II) — т. е. присоединение протона к (I). Это подтверждается также тем, что предельный ток этой волны при pH > 11 не зависит от высоты ртутного столба.

Третья — каталитическая волна. Следующая за разрядом анабазина волна представляет собой необратимое каталитическое выделение водорода. Анализ формы волны [10] показывает, что на начальном участке график $\lg i/(i_{пр} - i) - E$ при разных pH, так же как и у волн, катализируемых хинином [10], прямолинеен, наклон прямой близок к 100 mV^{-1}. Кажущийся предельный ток волны [9, 10] (найденный с учетом тока спада [9]) при концентрациях анабазина выше, чем $5 \cdot 10^{-5}$ *ммоля* изменяется пропорционально концентрации анабазина. Зави-

симость предельного тока от pH представлена на рис. 9. При pH < 8, $E_{1/2}$ каталитической волны с ростом pH сдвигается к отрицательным потенциалам, причем $\Delta E_{1/2}/\Delta pH \approx -33$ mV; выше pH $= 8{,}0$, $E_{1/2}$ перестает зависеть от pH, оно близко в этом случае к $-1{,}80$ V. График изменения $E_{1/2}$ представлен на рис. 10.

Верхняя часть каталитических волн искажена начинающимся снижением тока [10]. $E_{1/2}$ практически не зависит от концентрации анабазина. Каталитическая волна обязана своим происхождением, очевидно, пиперидиновому азоту. В отношении каталитической активности азот димера (IV), видимо, равноценен азоту радикала (III), так как при димеризации

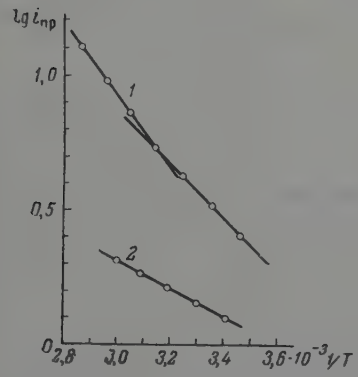


Рис. 7

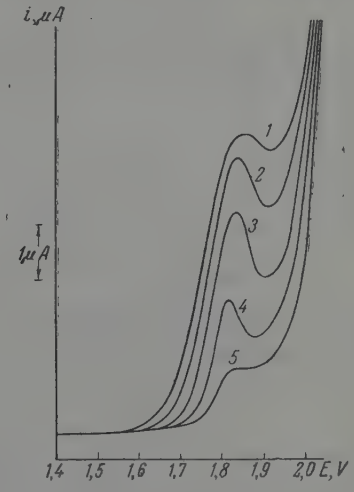


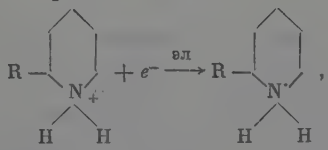
Рис. 8

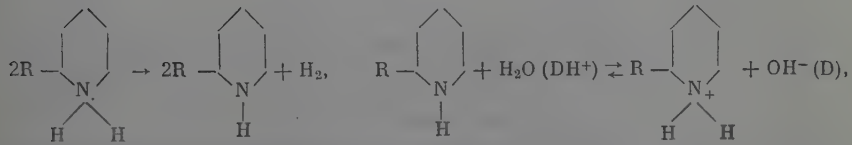
Рис. 7. Зависимость $\lg i_{пр}$ от $1/T$: 1 — для суммарной волны разряда анабазина и 2 — диффузионного тока йодистого N-этилпиридина

Рис. 8. Полярограммы растворов анабазина при высоких pH: *1*—11,0; *2*—11,2; *3*—11,4; *4*—11,6; *5*—11,8; концентрация анабазина 1,67 *ммоля*, капилляр № 2.

последних вряд ли заметно изменится pK_A пиперидиниевой группы. Близка к ним, вероятно, и величина pK_A монокатиона анабазиния (I). Таким образом, каталитическая волна водорода вызывается, по-видимому, всеми продуктами, имеющими протон лишь у пиперидинового азота, т. е. (I), (III) и (IV).

Механизм ее возникновения, видимо, такой же, как и в случае других каталитических волн водорода [10, 14]:





где R означает незаряженную пиридильную группу, а DH^+ — какой-либо донор протонов, находящийся в растворе.

Интересно отметить, что высота каталитической волны, по крайней мере при pH = 8,0, почти не зависит от температуры (рис. 6).

Для аналитических целей целесообразнее всего использовать волну псевдо-восстановления анабазина, суммарная высота которой (первые две ступени) пропорциональна концентрации анабазина в растворе и в широких интервалах pH не зависит от pH среды. Наилучшим фоном для проведения количественных определений анабазина являются буферные

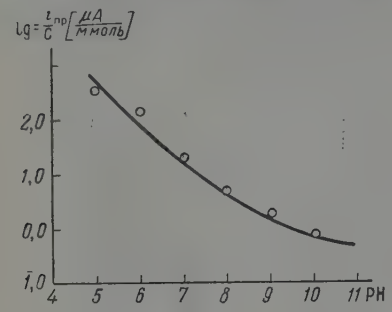


Рис. 9

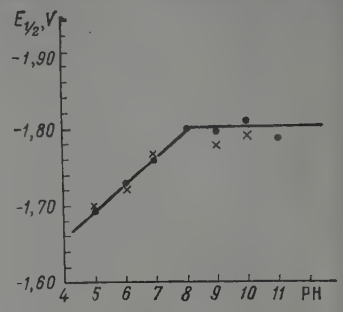


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость логарифма отношения кажущегося предельного тока каталитической волны к концентрации катализатора от pH раствора

Рис. 10. Зависимость кажущегося $E_{1/2}$ каталитической волны от pH раствора; крестиками — при концентрации анабазина — 0,478 *ммоля*; кружками — 0,912 *ммоля*

растворы с pH от 7 до 9, где, вследствие небольшой величины каталитической волны, площадка предельного тока волны разряда анабазина выражена наиболее четко. Можно использовать для аналитических целей и каталитическую волну (измерять высоту максимума), что при работе в слабокислых растворах значительно повысит чувствительность метода. Однако следует иметь в виду, что на каталитический ток очень сильно влияет состав буферного раствора, его ионная сила, буферная емкость и pH поэтому для анализа желательно использовать тот же раствор фона, в котором снимался калибровочный график.

В незабуференных растворах волны более растянуты, площадки предельного тока у них выражены менее четко, поэтому использовать небуферные растворы в данном случае нецелесообразно.

Выводы

1. Изучено полярографическое поведение анабазина. Показано, что из трех наблюдаемых на полярограммах ступеней первая является адсорбционной предволной, вторая — основной волной обратимого разряда анабазина (псевдо-восстановления), третья волна отвечает каталитическому выделению водорода.

2. Продукты обратимого электрохимического процесса, отвечающего первой и второй волнам, быстро димеризуются вблизи поверхности электрода, так что форма обеих волн описывается уравнением (1). Высоты первой и второй волн не зависят от pH раствора (до pH $\approx$ 10); ε_0 обеих волн с ростом pH становится более отрицательной, причем для обеих $\Delta\varepsilon_0/\Delta pH \approx -60$ mV.

3. Высказано предположение, что образующийся из электродных продуктов димер медленно разлагается в растворе с регенерацией исход-

ного анабазина и выделением молекулы водорода. При температурах, бо́льших 55°, распад димера происходит, по-видимому, настолько быстро, что волна разряда анабазина приобретает характер каталитической волны водорода.

4. Показано, что третья волна по своему характеру и форме аналогична необратимым каталитическим волнам водорода, вызываемым другими катализаторами. Ее высота уменьшается с ростом pH; ее $E_{1/2}$ до pH=8 с ростом pH сдвигается к отрицательным потенциалам, при pH > 8,0 $E_{1/2}$ от pH не зависит.

5. Потенциометрически определены значения констант диссоциации анабазина: $pK'_A = 3{,}5$ и $pK''_A = 9{,}4$.

6. Установлено, что для аналитических целей наиболее пригоден предельный ток разряда анабазина (суммарная высота первой и второй ступеней) в буферных растворах с pH = 7—9.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
25.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Linnell, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1391, 1954.
2. А. А. Гордиенко, Докл. АН УзССР, № 12, 31, 1957.
3. С. Г. Майрановский и Ф. С. Титов, Ж. аналит. химии, XV, № 1, 121, 1960.
4. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Заводская лаборатория, 15, 1299, 1949.
5. С. Г. Майрановский и Н. Н. Силин, Заводск. лаборатория, 25, 376, 1959.
6. С. Б. Цфасман, Заводск. лаборатория, 22, 131, 1956.
7. С. Г. Майрановский, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков и В. А. Климова, Докл. АН СССР, 125, 531, 1959.
8. А. Г. Соколов, Тр. НИУИФ, вып. 135, Инсектофунгисиды, 2, 46, 1939.
9. С. Г. Майрановский, Ж. физ. химии, 32, 2456, 1958.
10. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, 120, 1294, 1958.
11. R. Bridčka, Coll., 12, 522, 1947.
12. V. Hanuš, Chem. zvesti, 8, 702, 1954.
13. J. Koutecky, V. Hanuš, Coll., 20, 124, 1955.
14. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, 114, 1272, 1957.
15. M. Shikata, J. Tachi, Coll., 10, 368, 1938.
16. P. Tompkins (no S. Wawzonek — Analyt. Chem., 21, 64, 1949).
17. K. Schwabe, Chem. Technik, 9, 129, 1957.
18. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, 110, 593, 1956.
19. K. Wiesner, Chem. listy, 41, 6, 1947.
20. D. Kern, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2473, 1953.
21. С. Г. Майрановский, Ж. физ. химии, 33, 691, 1959.

POLAROGRAPHIC BEHAVIOR OF ANABASINE

S. G. Mairanovskii, N. V. Barashkova and *F. D. Alashev* (*Moscow*)

Summary

The polarographic behavior of anabasine has been investigated over a broad range of pH values. It has been shown that of the 3 waves observed on the polarograms the first is an adsorption pre-wave; the second is the principal wave of pseudo-reduction of anabasine; and the third corresponds to the irreversible catalytic evolution of hydrogen. The products of the reversible electrode process corresponding to the first two waves dimerize at the electrode so that the waves are described by the equation $E = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{2/3}}{i_l - i}$. The dimer slowly decomposes, regenerating anabasine and evolving molecular hydrogen. At t>55° the process takes place very rapidly so that the pseudo-reduction wave assumes the character of the catalytic hydrogen wave.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Е. Т. Денисов и В. В. Харитонов

Спирты, как известно, являются промежуточными продуктами жидкофазного окисления углеводородов, поэтому окисление спиртов можно рассматривать как составную часть процессов окисления углеводородов. Наряду с этим, окисление спиртов в жидкой фазе представляет большой самостоятельный интерес как метод прямого получения одновременно перекиси водорода и соответствующего кетона [1].

Между тем механизм окисления спиртов, в частности вторичных алифатических, до настоящего времени оставался неисследованным. В научной литературе по этому вопросу имеются лишь отрывочные данные. Известно, что в результате окисления вторичных алифатических спиртов образуются кетоны, а из первичных спиртов — альдегиды. В частности, окисление циклогексанола приводит к образованию циклогексанона, независимо от того, окисляется ли чистый циклогексанол [2], или его окисление протекает в окисляющемся циклогексане [3,4]. Первичным молекулярным продуктом окисления циклогексанола является оксициклогексилгидроперекись [5], которая находится в равновесии с кетоном и перекисью водорода. Аналогичным образом окисляются вторичные алифатические спирты.

На основании имеющихся литературных данных нельзя составить сколько-нибудь цельное представление о механизме окисления спиртов. В настоящей работе мы поставили задачу—установить главные особенности механизма окисления вторичных спиртов на примере окисления циклогексанола, поскольку его окисление можно изучать при атмосферном давлении (т. кип. 161°), что упрощает технику эксперимента.

Экспериментальная часть

Методика. Циклогексанол освобождался от влаги и труднолетучих примесей путем перегонки в вакууме. Перегнанный циклогексанол имел константы, совпадающие с литературными данными, и при комнатной температуре полностью застывал, что свидетельствует о высокой его чистоте.

Реактор представлял собой цилиндрический сосуд из молибденового стекла с впаянным в дно фильтром Шотта № 4, обратным холодильником и приспособлением для отбора проб окисленного вещества в ходе реакции. В каждом опыте окислению подвергались 70 *мл* циклогексанола. Кислород из баллона поступал с постоянной скоростью 6 *л/час* в дно реактора, распылялся фильтром, последовательно проходил через окисляемый спирт, обратный холодильник и ловушки с водой. После каждого опыта реактор тщательно промывался метиловым спиртом, водой, опять метиловым спиртом, серным эфиром и затем сушился. Окисление проводилось при 110—130° с точностью $\pm 0{,}1°$. Пробы окисленного циклогексанола анализировались йодометрически на содержание перекиси; кетон определялся при помощи гидроксиламина; кислоты титровались щелочью по фенолфталеину; количество эфиров находилось путем их омыления спиртовой щелочью.

Главными продуктами реакции при 110—130° и глубине реакции до 20% являются перекись (в виде перекиси водорода или оксиалкилгидроперекиси), циклогексанон и вода. Через некоторое время после начала реакции появляются сложные эфиры и кислоты. В отходящем кислороде обнаружены летучие альдегиды.

Особое внимание при анализе продуктов было уделено перекиси. Окисленный циклогексанол, содержащий перекись, дает четкую реакцию на перекись водорода с хромовой кислотой (интенсивная фиолетовая окраска эфирного слоя). Образующаяся при окислении перекись так же быстро выделяет J_2 из KJ, как и перекись водорода. Наконец, был проведен полярографический анализ окисленной смеси. Окисленный циклогексанол растворялся в воде и в растворе 0,1 *N* LiOH снималась его полярограмма. Анализ показал, что в растворе присутствует перекись водорода (потенциал полуволны — 0,94 *V*) в количестве, обнаруживаемом йодометрическим анализом. Полученные данные говорят о том, что в реакции окисления циклогексанола действительно образуется перекись водорода.

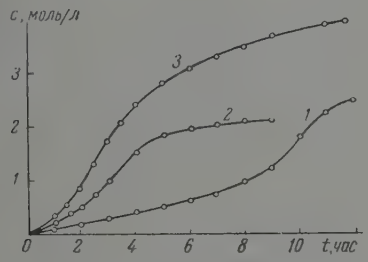


Рис. 1

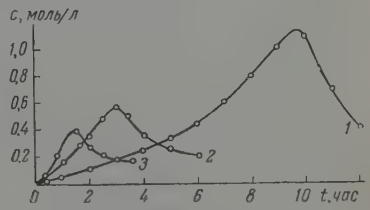


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления циклогексанона в окисляющемся циклогексаноле: *1* — при 110°; *2* — при 120° и *3* — при 130°

Рис. 2. Кинетика накопления перекиси в окисляющемся циклогексаноле: *1* — при 110°; *2* — при 120° и *3* — при 130°

Выход перекиси в расчете на окисленный циклогексанол уменьшается в ходе реакции. В начале окисления он близок к 100%. Это свидетельствует о том, что весь окисляющийся спирт проходит через стадию образования перекиси.

Кинетика реакции. Кинетические кривые накопления циклогексанона при окислении циклогексанола при разных температурах показаны на рис. 1. Из него видно, что реакция носит автокаталитический характер. С повышением температуры реакция развивается быстрее. Кинетика накопления перекиси указывает на ее промежуточный характер в этой реакции (рис. 2). Величина максимальной концентрации перекиси растет с понижением температуры: при 130° $[ROOH]_{макс}$ = 0,37 *моль/л*, 0,56 *моль/л* при 120°; 1,1 *моль/л* при 110° (11,5 мол. %).

Исследование механизма. Сходство кинетики окисления циклогексанола с кинетикой жидкофазного окисления углеводородов дает основание предположить, что этот процесс является цепной реакцией с вырожденными разветвлениями цепей. Поэтому в качестве метода исследования механизма данной реакции мы использовали введение ингибитора (α-нафтола) в ходе процесса. Этот метод исследования процессов жидкофазного окисления, был предложен и с успехом использован при изучении окисления *н*-декана [6] и циклогексана [7]. Он является наиболее подходящим для изучения механизма цепных вырожденно-разветвленных реакций.

Метод заключается в следующем. В окисляющееся вещество в определенный момент вводится небольшое количество сильного ингибитора, который расходуется только на реакцию со свободными радикалами. Поэтому скорость расходования ингибитора равна или пропорциональна скорости инициирования цепей в реакции. Если ингибитор в концентрации $[InH]_0$ тормозит окисление в течение $t_и$ и на одной молекуле ингибитора обрываются две цепочки (что характерно для фенолов и нафтолов), то скорость инициирования цепей $w_i = 2[InH]_0/t_и$. Продолжительность торможения реакции $t_и$ находится путем сравнения кинетики обычного окисления с кинетикой окисления при введении ингибитора.

Как видно из рис. 3 накопление кетона после введения ингибитора приостанавливается на некоторое время. Это свидетельствует о том, что как образование кетона, так и его расходование (если оно имеет место) происходит только по цепному механизму. По-иному ведет себя перекись после введения ингибитора (рис. 4): ее концентрация в течение периода торможения уменьшается. Такое поведение перекиси в присутствии ингибитора свидетельствует о ее распаде в условиях реакции окисления нецепным путем, т. е. без участия в этом распаде свободных радикалов. Из наклона кинетических кривых расходования перекиси можно найти скорости

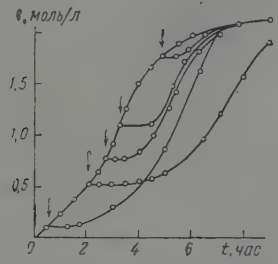


Рис. 3

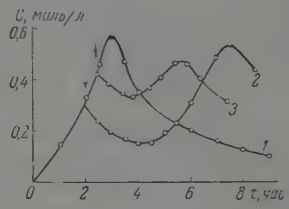


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика накопления кетона в опыте без введения ингибитора и в опытах с введением α-нафтола при 120°. Стрелками показаны моменты введения ингибитора

Рис. 4. Кинетика накопления перекиси: *1* — в обычном опыте и *2*, *3* — в опытах с в ведением α-нафтола. Моменты введения ингибитора показаны стрелками

ее распада $v_р$: при [ROOH] = 0,30 *моль/л* — $v_р$ = 0,1 *моль/л·час*, а при [ROOH] = 0,42 *моль/л* — $v_р$ = 0,08 *моль/л·час*. Если допустить, что перекись распадается по реакции первого порядка, то для константы скорости ее распада получаются значения: 0,33 час.$^{-1}$ ($9{,}2\cdot10^{-5}$ сек.$^{-1}$) и 0,19 час.$^{-1}$ ($5{,}3\cdot10^{-5}$ сек.$^{-1}$).

Скорость инициирования цепей. Опыты с введением ингибитора по ходу реакции позволили установить скорость инициирования цепей w_i в различные моменты времени от начала реакции при 120 и 130° (табл. 1).

Таблица 1

Скорость инициирования w_i и длина цепей ν в окисляющемся циклогексаноле

t, °C	Время введения ингибитора,	$[InH]_0\cdot10^{-4}$, *моль/л*	Период торможения, минуты	$w_i\cdot10^{-7}$, *моль/л*	Скорость реакции 10^{-4}, *моль/л·сек*	ν
	0,0	0,448	56	0,27	0,28	1040
	30	3,76	134	0,94	0,61	650
	61	7,50	120	2,1	0,67	320
	115	20,2	188	3,6	1,06	300
120	140	28,9	120	8,0	1,56	200
	157	15,2	70	7,2	1,17	160
	236	10,1	34	9,9	1,67	170
	300	10,3	40	8,6	1,11	130
	0,0	1,39	60	0,77	0,62	800
	50	18,1	180	3,3	1,25	380
130	79	45	252	6,0	1,50	250
	105	140	540	8,6	1,85	215
110	436	12,4	60	6,9	0,74	110

Как видно из табл. 1 и из рис. 5, скорость инициирования цепей составляет величину 10^{-6}—10^{-7} *моль/л·сек*. В ходе реакции она увеличивается в десятки раз: в начале процесса $w_i = 0{,}27 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек*, а в развившейся реакции w_i достигает величины 10^{-6} *моль/л·сек*. Следовательно, окисление циклогексанола является цепной вырожденно-разветвленной реакцией, ее автокатализ обусловлен накоплением продуктов, легко инициирующих новые цепи.

В реакции окисления углеводородов инициирование цепей осуществляется, как известно, гидроперекисями. Можно ожидать, что и в реакции

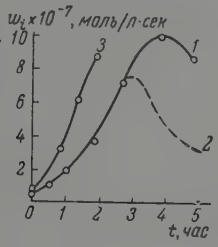


Рис 5

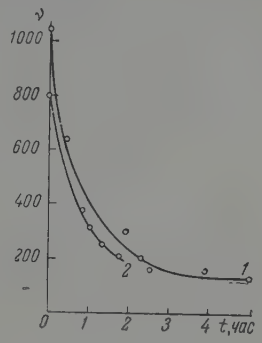


Рис. 6

Рис. 5. Скорость инициирования цепей в окисляющемся циклогексаноле: *1* — при 120° и *3* — при 130°; *2* — скорость инициирования цепей только за счет перекиси при 120°

Рис. 6. Длина цепи в реакции окисления циклогексанола: *1* — при 120° и *2* — при 130°

окисления циклогексанола инициирование цепей происходит за счет образующейся перекиси. В этом случае между скоростью инициирования цепей w_i и концентрацией перекиси [ROOH] должна наблюдаться прямая пропорциональность. Такая пропорциональность действительно соблюдается от начала реакции до момента достижения максимума на кинетике накопления перекиси (табл. 2). Она свидетельствует о том, что перекись

Таблица 2

Сопоставление скорости инициирования цепей с концентрацией перекиси при 120°

Время, мин.	Перекись, *моль/л*	$w_i \cdot 10^{-7}$, *моль/л·сек*	w_i/[ROOH]·10^{-6}, *сек*$^{-1}$	$k_i \cdot 10^{-6}$, *сек*$^{-1}$
30	0,068	0,94	1,37	1,34±0,10
61	0,177	2,08	1,18	
115	0,280	3,58	1,28	
157	0,480	7,25	1,51	
236	0,350 (макс)	9,90	2,84	
300	0,221	8,59	3,90	

от начала реакции до момента достижения ее максимальной концентрации является единственным продуктом, обеспечивающим вырожденные разветвления цепей. Вычисленная из этих данных константа скорости распада перекиси на свободные радикалы составляет $1{,}34 \cdot 10^{-6}$ сек.$^{-1}$ при 120°.

Зная константу скорости распада перекиси на свободные радикалы, мы построили, используя кинетическую кривую накопления перекиси, кривую скорости инициирования цепей только за счет перекиси (рис. 5, кривая *2*). Как видно из рис. 5, общая скорость инициирования цепей после 3 час. от начала реакции значительно выше, чем скорость инициирования цепей, обеспечиваемая перекисью. Следовательно, в развившейся реакции появляется еще какой-то продукт (или продукты), который принимает активное участие в инициировании цепей, а гидроперекись является главным продуктом, инициирующим цепи, только в начале процесса. Начальная скорость инициирования равна $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек*, при 120° и $7{,}7 \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек* при 130°. Такому температурному ходу соответствует энергия активации $E_0 = 33{,}5 \pm 1{,}5$ *ккал/моль*.

Таблица 3

Значения $k\sqrt{k_г}$, вычисленные из опыта

t, °C	Время, минуты	$v\sqrt{w_i}\,[RH]\cdot 10^9$ $л^{1/2}\,моль^{-1/2}\,сек^{-1/2}$	Среднее значение
120	30	2,10	$(1{,}77 \pm 0{,}2)\cdot 10^{-2}$
	61	1,56	
	115	1,67	
	140	1,98	
	157	1,56	
	236	2,15	
	240	1,56	
	300	1,62	
130	50	2,34	$(2{,}26 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-2}$
	79	2,18	
	105	2,27	
110	467	1,03	$1{,}03\cdot 10^{-2}$

Реакция продолжения цепи. В цепных реакциях жидкофазного окисления цепи обрываются квадратично со скоростью $k_г\, n^2$, где n — концентрация свободных радикалов. При стационарном режиме цепной реакции $w_i = k_г\, n^2$. Скорость цепной реакции равна $v = k[RH]n = k[RH](w_i/k_г)^{1/2}$, где k — константа скорости продолжения цепи, [RH] — концентрация исходного вещества. Длина цепи $\nu = v/w_i = (k/\sqrt{k_г})[RH]1/\sqrt{w_i}$ и с увеличением скорости инициирования цепей должна уменьшаться. В окисляющемся циклогексаноле осуществляются длинные цепи в 1000—100 звеньев (табл. 1) и по ходу реакции с увеличением w_i действительно наблюдается их уменьшение (рис. 6). Зная w_i и v, можно найти из опыта отношение констант $k/\sqrt{k_г} = v/[RH]\sqrt{w_i}$. Оно должно быть постоянным, если состав радикалов не меняется в ходе реакции, и, наоборот, изменение этого отношения свидетельствует об изменении состава радикалов по ходу процесса [8]. Вычисленная из опыта величина $k/\sqrt{k_г}$ остается практически постоянной в течение всего процесса (табл. 3). Это говорит о том, что в изучаемой реакции состав радикалов, по-видимому, не меняется, т. е. основную массу радикалов все время составляют радикалы, образующиеся из циклогексанола. По температурному ходу $k/\sqrt{k_г}$ можно оценить разность энергий активации: $E - {}^1/_2 E_г$. Для окисления циклогексанола эта разность составляет величину $7{,}7 \pm 1$ *ккал/моль*. Реакция радикалов друг с другом обычно характеризуется малым значением энергии активации: $E_г \leqslant 2$ *ккал/моль*. Температурный ход величины $k/\sqrt{k_г}$ определяется величиной E, для которой приближенно можно принять величину $7{,}7 \pm 1$ *ккал/моль*.

Механизм распада перекиси. Перекись в реакции окисления может распадаться двумя путями: цепным (под действием свободных радикалов) и нецепным (молекулярным, ионным или гетерогенным). Если перекись распадается цепным путем, то скорость ее распада

$$v_р = k\,[ROOH]\,n = \text{const}\,[ROOH]\sqrt{w_i}.$$

Если симбатность между $v_р/[ROOH]$ и $\sqrt{w_i}$ отсутствует, то это указывает на нецепной механизм распада. Количество распавшейся перекиси в ре-

акции окисления циклогексанола равно количеству окисленного спирта минус количество накопившейся перекиси. В свою очередь количество окисленного спирта равно сумме количества накопившего кетона и продуктов его окисления. Построив кинетическую кривую: кетон плюс продукты его окисления минус перекись, можно найти по ее наклону скорость распада перекиси v_p в любой момент и сопоставить ее с концентрацией перекиси. Данные такого расчета представлены в табл. 4.

Таблица 4

Распад перекиси в условиях реакции окисления при 120°

Время, минуты	[ROOH], *моль/л*	$v_p \cdot 10^{-4}$ *моль/л*	$v_p/[ROOH] \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$	k_p среднее значение
60	0,13	0,42	3,2	
80	0,185	0,58	3,1	
100	0,24	0,58	2,4	
120	0,30	0,58	1,9	
140	0,375	0,67	1,8	$(2,56 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$
160	0,46	1,00	2,2	
180	0,53	1,75	3,3	
200	0,53	2,60	4,9	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$
240	0,39	2,00	5,1	
260	0,32	1,75	5,5	
280	0,30	1,42	4,8	

В течение первых трех часов реакции $v_p/[ROOH]$ заметно не растет, в то время как $\sqrt{w_i}$ увеличивается за это же время в 5,5 раза. Следовательно, распад перекиси в условиях реакции окисления циклогексанола происходит нецепным путем. В дальнейшем ходе реакции константа скорости распада перекиси несколько возрастает, что связано, по-видимому, с накоплением продуктов окисления циклогексанона (альдегидов, кислот), ускоряющих распад перекиси. Нецепной механизм распада перекиси подтверждается также результатами опытов с введением ингибитора, в которых после введения ингибитора наблюдалось падение концентрации перекиси (рис. 4). Из опытов с ингибитором были найдены значения k_p: $0,9 \cdot 10^{-4}$ и $0,5 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$. Эти величины всего в 2—4 раза отличаются от значений k_p, полученных в табл. 4. При 130° $k_p = 4,45 \cdot 10^{-4}$ сек.$^{-1}$. Отсюда энергия активации для распада перекиси составляет 17 ± 3 *ккал/моль*.

Относительная реакционная способность циклогексанола и циклогексанона. Циклогексанон в реакции окисления циклогексанола образуется и расходуется цепным путем. Окисление как того, так и другого вещества определяется скоростью, с которой свободные радикалы (по-видимому, перекисные) реагируют с молекулами спирта и кетона. Относительную реакционную способность молекул спирта и кетона в реакции окисления можно определить как отношение констант скоростей одних и тех же радикалов с молекулами этих веществ. Математическое рассмотрение вопроса показывает, что это отношение констант скоростей можно найти, зная всего лишь начальные и конечные концентрации спирта и кетона в реакции окисления. Обозначим концентрацию спирта через $[R_1H]$, а кетона — через $[R_2H]$. Спирт цепным путем превращается в кетон со скоростью $k_1[R_1H]n$; кетон расходуется цепным путем со скоростью $k_2[R_2H]n$:

$$-\frac{d[R_1H]}{dt} = k_1[R_1H]n; \quad (1)$$

$$\frac{d[R_2H]}{dt} = (k_1[R_1H] - k_2[R_2H])n. \quad (2)$$

Разделив второе уравнение на первое, имеем

$$-\frac{d[R_2H]}{d[R_1H]} = 1 - \frac{k_2}{k_1}\frac{[R_2H]}{[R_1H]}.$$

Проинтегрировав это уравнение при начальных условиях $[R_1H] = [R_1H]_0$, $[R_2H] = 0$, получаем трансцендентное уравнение:

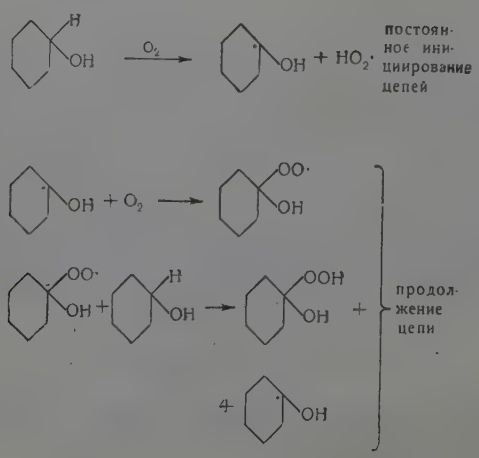
$$\ln\left(1 - a\frac{[R_2H]}{[R_1H]}\right) = a\ln\frac{[R_1H]}{[R_1H]_0}, \qquad (3)$$

в которое кроме концентраций R_1H и R_2H входит только один параметр $a = (k_2/k_1) - 1$. Уравнение (3) позволяет определить отношение констант элементарных реакций k_2/k_1, используя найденные из опыта начальные и конечные концентрации продуктов, превращающихся друг в друга цепным путем. Для случая окисления циклогексанола при 120° имеем следующие данные: $[R_1H]_0 = 9{,}6$ *моль/л*, $[R_1H] = 6{,}6$ *моль/л*, $[R_2H] = 2{,}2$ *моль/л*. Подставив эти величины в уравнение (3), находим, что $a = 1{,}1$; $k_2/k_1 = 2{,}1$. При 130° $k_2/k_1 = 2$. Таким образом, радикалы, осуществляющие реакцию окисления циклогексанола в два раза быстрее реагируют с молекулой циклогексанона, чем с молекулой циклогексанола. Отрыв атомов водорода у молекулы кетона в основном происходит в α-положении к карбонильной группе. Таких атомов водорода в молекуле циклогексанона четыре, следовательно, $k_2 = 4k_{2C-H}$, где k_{2C-H} — константа скорости реакции радикала с одной α-связью C—H. В молекуле спирта имеется только один легко отрываемый атом водорода — рядом со спиртовой группой. Следовательно,

$$\frac{4k_{2C-H}}{k_{1C-H}} = 2, \qquad \frac{k_{2C-H}}{k_{1C-H}} = \frac{1}{2},$$

т. е. наиболее слабая связь C—H в молекуле циклогексанола в два раза более реакционноспособна по сравнению со связью C—H у α-C атомов циклогексанона.

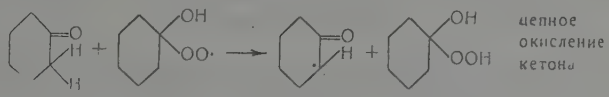
Механизм окисления циклогексанола. Результаты настоящей работы доказывают, что циклогексанол при температуре выше 100° окисляется по цепному механизму. Схема такой цепной реакции выглядит следующим образом:



Обозначим перекись через ROOH, так как мы пока не знаем, какая из двух форм подвергается распаду:

$$ROOH \xrightarrow{k_i} RO\cdot + \cdot OH$$ вырожденное разветвление цепи;

$$ROOH \xrightarrow{k_p}$$ молекулярные продукты распад перекиси



Выводы

1. Окисление циклогексанола является цепной реакцией с вырожденными разветвлениями цепей. Длина цепей велика и в ходе реакции она уменьшается от 1000 до 100 звеньев. Энергия активации продолжения цепи составляет 7,7 *ккал/моль*.

2. Скорость инициирования цепей увеличивается в ходе реакции в десятки раз. В самом начале она равна $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек*, а в развившейся реакции достигает величины 10^{-6} *моль/л·сек* (при 120°). Вырожденные разветвления цепей обеспечивает перекись. Константа скорости распада перекиси на свободные радикалы равна $1{,}34 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$ при 120°. В развившейся реакции появляются другие продукты, также инициирующие цепи.

3. В условиях реакции окисления перекись распадается нецепным путем. На глубоких стадиях окисления наблюдается ускорение распада перекиси.

4. Из кинетических данных установлено отношение констант скоростей реакций перекисных радикалов, образующихся из спирта, с молекулами циклогексанона и циклогексанола. При 120—130° оно равно двум.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
26.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Brit. 708339 5—V—1954 (по Chem. Abstrs., 48, 11017, 1954.
2. М. С. Эвентова, П. П. Борисов, Л. В. Осипова, Вестн. МГУ, 91, 1954.
3. И. В. Березин, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Л. Н. Синочкина, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 31, 340, 1957.
4. И. В. Березин, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Л. Н. Синочкина, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. хим., 31, 554, 1957.
5. N. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1765, 1955.
6. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 123, 123, 1958.
7. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии, 33, 1198, 1959.
8. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии, 31, 1481, 1957.

MECHANISM OF THE LIQUID PHASE OXIDATION OF CYCLOHEXANOL

E. T. Denisov **and** ***V. V. Kharitonov*** (*Moscow*)

Summary

The mechanism of the liquid phase oxidation of cyclohexanol was investigated by the method of inhibition in the course of reaction. The reaction is of a degenerate chain branching type. The length of the chain changes in the course of the reaction from 1000 to 100 units. The activation energy of the propagation step is 7.7 kcal/mole. The rate of initiation increases during the course of oxidation by tens of times (from $2.7 \cdot 10^{-8}$ to 10^{-6} mole/l. sec). The chain is initiated by peroxide (the decomposition rate constant of the latter being $1.34 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1} at 120°). In the course of the reaction products appear that also initiate chains. Consumption of the peroxide under the reaction conditions takes place by a non-chain pathway. In addition to peroxide (hydrogen peroxide) cyclohexanone is formed, which undergoes further oxidation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦЕТИЛЕНА

V. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Р. М. Флид и О. Н. Темкин

Анализ литературных данных и полученные одним из авторов экспериментальные результаты при изучении некоторых каталитических реакций присоединения к ацетилену молекул HX (где X—OH, Cl, Br, J, CN, CH_3COO) [1—5] позволили высказать ряд предположений о характере взаимодействия реагирующих веществ—ацетилена и молекулы HX—с катализатором. Эти предположения позволяют, по нашему мнению, объяснить специфическое действие различных соединений, используемых в настоящее время в качестве катализаторов, и наметить пути выбора новых, в частности, нертутных катализаторов для реакций присоединения молекул HX к ацетилену.

Наиболее важным является положение, согласно которому в некоторых случаях необходима активация не только ацетилена, но и присоединяемой к нему молекулы HX. Это должно привести к образованию тройного комплекса $C_2H_2 \cdot K \cdot HX$ (где K—катализатор). Для избирательного проведения процесса необходим избыток того компонента, который в данных конкретных условиях обладает меньшим сродством к катализатору. Мерой сродства может служить изменение свободной энергии процесса комплексообразования между катализатором и компонентами реакции (C_2H_2 и HX соответственно). К аналогичным выводам пришли Д. В. Сокольский [6,7] при изучении реакций гидрирования ацетиленовых и олефиновых соединений и Реппе [8] при изучении реакции карбонилирования ацетилена.

Рассмотрим применимость указанного положения на примере подбора нертутных катализаторов жидкофазной гидратации ацетилена.

I. Обзор литературных данных показывает, что в каталитических реакциях с участием ацетилена различаются две большие группы металлов и их соединений, входящих в состав катализаторов.

а) Металлы VIII группы с незаполненной внешней *d*-оболочкой (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pt). Эти металлы катализируют реакцию гидрирования, а их карбонилы и некоторые соли ($NiBr_2$) катализируют реакцию карбонилирования ацетилена (подробно изучено каталитическое действие карбонилов Fe, Co и Ni [8]).

б) Некоторые производные металлов, имеющих заполненную внешнюю *d*-оболочку, катализируют реакции присоединения к ацетилену молекул HX в жидкой и газовых фазах. Металлы, катионы которых имеют заполненную внешнюю *d*-оболочку, расположены в побочных подгруппах I—V групп периодической системы элементов: Cu(I), Ag, Au(I), Zn, Cd, Hg(II), Ga, In, Tl(III), Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV) и т. д.

Следует отметить, что вообще для каталитических реакций присоединения к ацетилену заполненная *d*-оболочка обладает специфичностью действия. Так, гидрирование ацетилена до этилена протекает избиратель-

но только на Pd (d^{10}), а лучшими катализаторами карбонилирования являются производные никеля, в которых никель имеет заполненную d-оболочку (Ni^{0}).

II. При взаимодействии солей металлов, катионы которых имеют заполненную внешнюю d-оболочку, с ацетиленом следует учитывать, во-первых, образование донорно-акцепторной связи за счет пары π-электронов ацетилена и свободной орбиты иона (π-комплексы Дьюара [9]) и, во-вторых, образование так называемой дативной связи за счет пары d-электронов иона и разрыхляющей орбиты ацетилена [10,11].

При этом, образование π-комплекса приведет к уменьшению плотности электронов у С-атомов ацетилена вследствие деформации π-электронного облака.

Взаимодействие катиона соли с молекулой воды протекает в основном по ион-дипольному типу. Активация воды, по нашему мнению, заключается в повышении тенденции молекулы воды к ионизации. В пользу этой точки зрения свидетельствуют данные о возможности проведения реакции гидратации ацетилена в щелочной среде [12].

Количественная оценка способности соединений металлов указанных подгрупп к образованию комплексных соединений типа C_2H_2. MX и, тем более, тройного комплекса $C_2H_2.MX.H_2O$ в настоящее время не представляется возможной. Совокупность имеющихся экспериментальных данных по устойчивости комплексных соединений и условиям их образования позволяет дать лишь качественную оценку способности металлов указанных подгрупп к комплексообразованию.

Среди параметров, существенно влияющих на характер связи и природу образующихся комплексных соединений, имеют значение следующие: радиус иона в растворе, потенциал ионизации и теплота гидратации иона, стандартный электродный потенциал иона, относящийся к переходу до устойчивого более низкого окислительного состояния или до металла. Количественная сторона донорно-акцепторного взаимодействия может быть удовлетворительно передана при помощи значений электродных потенциалов, являющихся функцией активности ионов-комплексообразователей. Этот вывод подтверждается рядом полученных одним из авторов [1—3] экспериментальных данных, в которых была установлена линейная зависимость между логарифмом константы скорости реакции и значением электродного потенциала соли в контактном растворе

$$\ln k = A + B\mathscr{E}. \qquad (1)$$

Для реакций, протекающих в растворе, потенциал ионизации [13] с учетом теплоты гидратации и радиус иона в первом приближении характеризуют способность иона к образованию дативной связи с ацетиленом. Эта способность падает с ростом потенциала ионизации и уменьшением радиуса иона. Величины радиуса и заряда иона характеризуют сродство иона к молекуле воды, которое повышается с ростом заряда и уменьшением радиуса. Об этом свидетельствуют и данные по теплотам гидратации интересующих нас ионов [14]. В конечном итоге, согласно приведенным характеристикам, способность ионов с заполненной внешней d-оболочкой вступать в комплексообразование с ацетиленом падает слева направо по периодам и растет сверху вниз по подгруппам. Сродство к воде растет слева направо по периодам и падает сверху вниз по подгруппам.

III. Анализ способности солей различных металлов взаимодействовать с ацетиленом и водой и условий этого взаимодействия дает возможность охарактеризовать их пригодность в качестве катализаторов гидратации ацетилена. Как уже указывалось, для активации ацетилена необходимо донорно-акцепторное и дативное взаимодействие. Дативное взаимодействие препятствует восстановлению иона металла. Начиная с третьей группы, ионы металлов обладают очень слабой способностью к образова-

нию дативных связей. Это подтверждается отсутствием данных о продуктах непосредственного взаимодействия солей металлов III—V групп с ацетиленом, а также нашими данными, полученными при изучении гидратации ацетилена в растворах сульфата таллия (III). Опытами установлено только восстановление таллия (III) ацетиленом до таллия (I). Слишком сильное донорно-акцепторное взаимодействие может не компенсироваться даже прочной дативной связью и также приводит к восстановлению иона ацетиленом, что и наблюдается в случае солей золота (I) [15]. Таким образом, в качестве возможных катализаторов реакции жидкофазной гидратации ацетилена целесообразно рассмотреть соли меди (I), серебра, цинка и кадмия.

На характер взаимодействия солей указанных металлов с ацетиленом и природу конечных продуктов влияют в основном два фактора: а) специфика иона металла, определяемая всей совокупностью его характеристик, и б) условия взаимодействия, т. е. среда, электродный потенциал соли в данном растворе и температура [5].

1. Соли меди (I) и серебра образуют с ацетиленом главным образом соединения, содержащие ацетиленидную группу $M-C\equiv C-$. Кроме ацетиленидных соединений, образуются растворимые и нерастворимые комплексы с ацетиленом. Обзор литературных данных [16] показывает, что соединения одновалентной меди обладают большей склонностью, по сравнению с солями серебра к образованию ацетиленидов ($M-C\equiv C-M$) и полуацетиленидных соединений. В случае меди их образование наблюдается в более кислой среде. ΔZ_{298} образования Cu_2C_2 и Ag_2C_2 равны — 7900 и — 4720 *кал*, соответственно.

Соли цинка и кадмия непосредственно не образуют с ацетиленом ни ацетиленидов, ни комплексов определенного состава.

В отличие от солей меди (I) и серебра, соли ртути проявляют способность к образованию с ацетиленом винилпроизводных соединений типа β-хлорвинилмеркурхлорида, растворимых комплексов и в меньшей степени ацетиленидных соединений. Последние образуются только в щелочной среде.

В каталитических реакциях специфика ионов металлов проявляется, например, в том, что в отличие от солей закиси меди соли ртути не способны катализировать реакцию димеризации ацетилена.

Следует отметить, что наблюдается некоторый параллелизм между способностью ионов образовывать донорно-акцепторные связи, характеризующейся значением электродного потенциала и способностью солей взаимодействовать с образованием винилпроизводных и комплексных соединений, а также между способностью ионов образовывать дативные связи и способностью солей взаимодействовать с ацетиленом с образованием ацетиленидных соединений. Так, способность иона меди к образованию дативной связи выражена сильнее, чем у иона ртути, что, возможно, и проявляется в преимущественном образовании ацетиленидных соединений при взаимодействии солей меди с ацетиленом. Хотя изложенные замечания, разумеется, весьма приближенно объясняют причины образования различных продуктов, они несколько помогают в понимании механизма взаимодействия ацетилена с солями металлов.

2. Существенное влияние на природу образующихся продуктов взаимодействия ацетилена с солями металлов оказывают условия реакции и, в частности, среда [5]. Это видно на примере взаимодействия ацетилена с растворами полухлористой меди

$$C_2H_{2(aq)}+nCuCl_{(aq)} \xrightarrow{pH\leqslant 0} [C_2H_2\cdot nCuCl]_{aq} \xrightarrow{0<pH\leqslant 1,5} HC\equiv C-Cu\cdot(n-1)CuCl$$

$$\rightarrow \xrightarrow{pH>1,5} Cu_2C_2\cdot(n-2)CuCl \xrightarrow{pH=7} Cu_2C_2.$$

Повышение электродного потенциала соли увеличением ее концентрации или заменой аниона хлора на SO_4'' принципиально не изменит приведенной схемы, но указанные продукты при большем значении электродного потенциала будут образовываться уже при меньших значениях pH.

При проведении каталитических реакций изменение среды при данном электродном потенциале также приводит к изменению направления реакции, что отчетливо видно на примере каталитических реакций с участием полухлористой меди (см. табл.).

В случае применения полухлористой меди или сулемы повышение кислотности и концентрации Cl^- в растворе приводит к переходу от реакции гидратации к реакции гидрохлорирования ацетилена. В каталитических реакциях присоединения к ацетилену молекул HX действие среды сводится к следующему:

pH	$\frac{HCl}{CuCl}$ моль/моль	Продукты каталитических реакций
1,5	0,01 — 0,03	$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$
<0	0,3 — 0,5	CH_3CHO
≪0	1 — 10	$CH_2{=}CHCl$

а) изменяется структура и состав гидратированного комплексного аниона, что приводит к изменению электродного потенциала соли в растворе;

б) меняется контрполяризация ацетилена (меняется его способность к ионизации по кислотному типу);

в) меняется активность воды и ее способность к ионизации.

Таким образом, при данном электродном потенциале каталитическая реакция начнется с определенного значения кислотности, и, наоборот, при данной кислотности избирательность каталитической реакции будет достигнута при определенном значении электродного потенциала соли в контактном растворе. Следовательно, изменение кислотности должно приводить к различным переходным состояниям, ведущим к различным реакциям, начиная от образования устойчивых продуктов взаимодействия ацетилена с солью-катализатором (ацетилениды, винилпроизводные, металлоорганические соединения) и кончая комплексами ацетилена, ответственными во многих случаях за образование конечных продуктов каталитических реакций.

IV. Учет всех рассмотренных факторов, влияющих на активацию ацетилена и воды, позволяет перейти к конкретному выбору солей меди, серебра, цинка и кадмия и условий их применения в качестве катализаторов гидратации ацетилена.

1. У ионов цинка и кадмия донорно-акцепторное и дативное взаимодействия выражены незначительно и усиливаются с повышением температуры. Усилению взаимодействия с ацетиленом способствует ослабление связи с водой. Этим, собственно, и объясняется возможность использования солей цинка и кадмия в качестве катализаторов гидратации ацетилена в газовой фазе. Причем в условиях повышенной температуры (~400°) активность солей цинка по отношению к ацетилену настолько возрастает, что необходимо давать 10—30-кратный избыток водяного пара для избежания побочных реакций, обусловленных, главным образом, полимеризацией ацетилена. Возможность использования хлоридов цинка и кадмия в качестве катализаторов в жидкой фазе при 130—150° впервые была показана М. Г. Кучеровым [17]. В дальнейшем эти растворы изучались Джонсоном [18] и Росинским [19] при температурах, не превышающих 150°. Контактные растворы показали низкую активность. Из рассмотрения свойств ионов цинка и кадмия следует, что гидратация ацетилена в жидкой фазе возможна лишь в сильно концентрированных растворах при относительно высоких температурах. При этом интегральная энергия взаимодействия солей с водой понижается, и могут быть созданы условия для катализа. Вследствие этого из солей цинка может быть использован толь-

ко хлорид цинка, обладающий неограниченной растворимостью. Нитрат цинка не может быть использован, несмотря на большую растворимость, из-за окисляющего действия NO_3^--иона. В концентрированных растворах хлорида цинка образуются гидрооксокомплексы [20, 21] $nH^+ + [ZnCl_2(H_2O)_m(OH)_n]^{-n}$.

С повышением температуры и концентрации кислотность растворов возрастает. Основными недостатками хлористого цинка как катализатора гидратации являются низкая активность и способность образовывать прочные комплексы с альдегидом, что приводит к его кротонизации. Выход ацетальдегида по пропущенному ацетилену, по нашим данным, составляет 7—9% при избирательности 50—75% (170—180°, и отношение $H_2O : C_2H_2 = 9 : 1$ в *молях*). При исследовании [22] влияния температуры и концентрации $ZnCl_2$ на степень отдувки альдегида азотом из контактного раствора было установлено, что с повышением температуры и особенно концентрации степень отдувки альдегида падает. Следовательно, из солей второй группы, кроме солей ртути, в жидкой фазе может катализировать раствор $ZnCl_2$, хотя очень незначительно и с указанными недостатками.

2. Как уже было показано, для солей меди и серебра особенно характерна склонность к образованию ацетиленидов. Для использования солей этих металлов в качестве катализаторов жидкофазной гидратации ацетилена необходимо обеспечить следующие условия: а) повысить кислотность раствора с целью подавления ацетиленидного взаимодействия; б) понизить значение электродного потенциала соли в контактном растворе подбором соответствующего аниона или введением в раствор солей, содержащих тот же анион, что и соль-катализатор; в) создать условия образования гидратированных комплексов.

Рассмотрим возможность применения различных солей закиси меди и серебра в качестве катализаторов жидкофазной гидратации ацетилена.

Сульфат закиси меди. Значение потенциала медного электрода в растворе Cu_2SO_4 относительно высоко. Раствор сульфата закиси меди обладает чрезвычайно низкой устойчивостью:

$$Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4. \qquad (2)$$

Добавление кислоты препятствует этой реакции, но способствует другой реакции

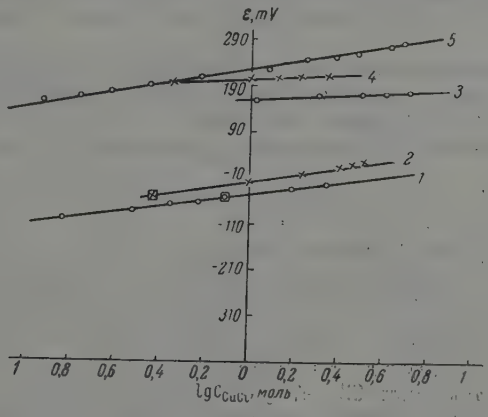
$$Cu_2SO_4 \rightleftarrows Cu + CuSO_4. \qquad (3)$$

Устойчивость сульфата закиси меди можно повысить комплексообразованием с азотсодержащими соединениями. Нами был получен исключительно устойчивый раствор Cu_2SO_4 в пиридине. Однако значение потенциала медного электрода в этом растворе было настолько велико, что для предотвращения образования ацетиленида потребовалось значительное повышение кислотности. При этом вследствие дегидратации медно-пиридинового комплекса вместо реакции гидратации имела место полимеризация ацетилена. Другой способ повышения концентрации и устойчивости сульфата закиси меди — образование сульфатных ацидокомплексов $CuSO_4^-$ или $Cu_2(SO_4)_2^{2-}$ [23]. Добавление H_2SO_4 приводит в этом случае к понижению потенциала, что дает возможность проведения реакции гидратации при концентрациях серной кислоты 25—35%. Контактные растворы, изученные нами, готовились кипячением раствора $CuSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4$ с порошком металлической меди в токе азота. Таким способом удается получить 1—2%-ные растворы Cu_2SO_4. Установлено, что повышение концентрации серной кислоты от 0 до 32% приводит к изменению направления реакции от образования ацетиленида меди до реакции гидратации.

Активность таких растворов все же довольно низкая (выход ацетальдегида составляет 2—5% по пропущенному ацетилену при плохой избирательности).

Растворы такого типа предлагаются в качестве катализаторов жидкофазной гидратации ацетилена И. К. Христичем [24]. Кислотность раствора по этим данным составляет 23%. При воспроизведении данных И. К. Христича наблюдалось бурное выпадение ацетиленида меди и резкое снижение активности во времени.

Медные соли органических кислот. Ацетаты, оксалаты, салицилаты, тартраты и цитраты закиси меди, а также комп-



Зависимость потенциала медного электрода от концентрации CuCl в различных системах MCl_n—CuCl: *1* — система LiCl—CuCl, $\frac{M_{H_2O}}{M_{LiCl}} = 1{,}47$; *2* — система NH_4Cl — CuCl, $\frac{M_{H_2O}}{M_{NH_4Cl}} = 3{,}68$; *3* — система $SnCl_2$ — CuCl, $\frac{M_{H_2O}}{M_{SnCl_2}} = 2{,}0$; *4* — система $SnCl_2$ — CuCl, $\frac{M_{H_2O}}{M_{SnCl_2}} = 3{,}5$; *5* — система $ZnCl_2$ — CuCl, $\frac{M_{H_2O}}{M_{ZnCl_2}} = 1{,}65$.

Квадратики означают нижний предел концентрации CuCl (в *молях* на 1000 *г*), при которой начинается выпадение ацетиленидов

лексы с α-аминокислотами оказались непригодными вследствие высокого значения электродного потенциала и наблюдавшегося выпадения ацетиленидов. Повышение кислотности при добавлении H_2SO_4 резко смещает равновесие (3) вправо.

Хлорид закиси меди. Полухлористая медь практически нерастворима в воде. Высокая концентрация CuCl может быть создана в растворах различных хлоридов (NH_4Cl, KCl, NaCl и т. д.), вследствие образования растворимых комплексных анионов $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^{2-}$. Потенциал медного электрода в растворе CuCl ниже, чем в растворе Cu_2SO_4. Как уже указывалось выше, растворы, содержащие CuCl, применяются в ряде каталитических реакций (синтез винилацетилена, хлорвинила, акрилонитрила и т. д.). Растворы, содержащие CuCl, NH_4Cl, HCl с различными добавками, предложены в качестве катализаторов гидратации ацетилена [25]. Добавление HCl в эти растворы вызвано необходимостью предотвра-

щения образования ацетиленидов. Проверкой установлено, что растворы указанного состава показывают низкую активность (выход альдегида до 5% по пропущенному ацетилену) и избирательность (наряду с альдегидом образуются хлористый винил, моно- и дивинилацетилен). Кроме того, для сохранения стационарности процесса вместе с ацетиленом и водой необходимо подавать в реактор хлористый водород, что связано с техническими трудностями.

Наши дальнейшие исследования были направлены на изыскание солей, водные растворы которых обеспечивали бы достаточно высокую растворимость CuCl и вместе с тем являлись бы кислотами за счет образования гидрооксокомплексов. Такими свойствами обладают концентрированные растворы LiCl, $BeCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$ и т. д.

Изучение растворимости CuCl с одновременным измерением потенциала медного электрода в растворах указанных хлоридов при температурах кипения (рисунок) показало следующее:

1) растворимость CuCl возрастает с повышением концентрации хлоридов металлов;

2) кислотность растворов LiCl и $CaCl_2$ недостаточна для предотвращения образования ацетиленидов меди;

3) проведение процесса гидратации ацетилена с применением растворов $CuCl - ZnCl_2 - H_2O$ и $CuCl - SnCl_2 - H_2O$ приводит, особенно в первом случае, к избирательному образованию ацетальдегида.

Лучшие результаты получены в случае применения контактных растворов, представляющих собой тройную систему $CuCl - ZnCl_2 - H_2O$ [26]. Выход ацетальдегида по пропущенному ацетилену достигает 38—44% при избирательности 92—97%. Температура 169—172°. В сравнимых гидродинамических условиях в случае применения ртутного катализатора М. Г. Кучерова получены примерно такие же результаты. Контактный раствор состава $CuCl - ZnCl_2 - H_2O$, не уступая ртутному катализатору в активности в лабораторных условиях, значительно превосходит его по устойчивости. Растворение CuCl в концентрированном растворе хлористого цинка обязано образованию комплекса $CuCl - (ZnCl_2)_n \cdot H_2O_m$. Этот комплекс и является катализатором реакции гидратации. Вероятно, молекулы ацетилена и воды активируются на различных центрах этого комплекса. Потенциал медного электрода в системе $CuCl - ZnCl_2 - H_2O$ является, по-видимому, оптимальным. Поэтому в случае раствора $CuCl - SnCl_2 - H_2O$, в котором потенциал медного электрода ниже, активность при гидратации незначительна.

Соли серебра. Ион серебра по сравнению с ионом меди характеризуется более высоким значением стандартного электродного потенциала и меньшим значением теплоты гидратации. Значительное повышение кислотности для предотвращения ацетиленидного взаимодействия еще сильнее уменьшает гидратируемость Ag^+. Поэтому растворы солей серебра должны обладать низкой каталитической активностью. Этот вывод подтверждается данными Р. Вестина [27], изучавшего гидратацию ацетилена в растворе $AgClO_4$ (0,12 *M*) в 6*M* $HClO_4$, и нашими данными по изучению гидратации в системе $Ag_2SO_4 - Fe_2(SO_4)_3 - H_2SO_4$ (выход ацетальдегида по пропущенному ацетилену не превышает 2—5%).

Выводы

1. На основе анализа свойств солей металлов побочных подгрупп I—V групп периодической системы и характера их взаимодействия с ацетиленом и водой показаны условия, необходимые для выбора избирательно действующего катализатора жидкофазной гидратации ацетилена в ацетальдегид.

2. Установлено, что катализатор, приготовленный растворением полухлористой меди в концентрированном водном растворе хлористого цинка, не уступая ртутному катализатору по активности и избирательности, значительно превосходит его по устойчивости.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила
26.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Флид, И. И. Моисеев и Е. М. Калмыкова, Ж. физ. химии, 31, 904, 1957.
2. Р. М. Флид, В. А. Миронов, Докл. АН СССР, 114, 347, 1957.
3. Р. М. Флид, В. А. Миронов, В. М. Островская и Н. И. Аронова, Ж. физ. химии, 33, 119, 1959.
4. Р. М. Флид и А. В. Чирикова, Ж. прикл. химии, 32, 660, 1959.
5. Р. М. Флид, Ж. физ. химии, 32, 2339, 1958.
6. Д. В. Сокольский, А. И. Вьюгова, Уч. Зап. Казахск. ун-та, 13, 621, 1951.
7. Д. В. Сокольский, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», 1955, стр. 588.
8. W. Reppe, Liebigs Ann. Chem., 582, 1/2, 1, 1953.
9. H. J. Dewar, J. Chem. Soc. (London), 406, 1946; Bull. Soc. chim. France, 3—4, 71, 1951.
10. J. Chatt, J. Chem. Soc. (London), 3340, 1949; 2439, 1953.
11. И. И. Моисеев, Кандидатская диссертация, МИТХТ, Москва, 1958.
12. Ban Mamoru, Yamamoto Taku, J. Chem. Soc. Japan, 61, 706, 711, 1958.
13. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, 2, 2346, 1958.
14. В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, А. Ф. Капустинский, К. П. Мищенко, Е. А. Подгорная, К. Б. Яцимирский, Ж. физ. химии, 34, 1763, 1960.
15. Mathews, Waters, J. Amer. Chem. Soc., 22, 108, 1900.
16. R. Vestin, A. Somersalo, Acta chem. scand., 3, 125, 1949.
17. М. Г. Кучеров, Ber., 42, 2759, 1909.
18. J. G. Johnson, Англ. пат. 313864, 1928; Chem. Abstrs, 24, 1125, 1930; англ. пат. 393690, 1933; Chem. Abstrs, 27, 5751, 1933; англ. пат. 425069, 1935; Chem. Abstrs., 29, 5128, 1935.
19. W. Rosinsky, Амер. пат. 2077586, 1937; Chem.; Abstrs, 31, 3944, 1937; Герм. пат. 620402, 1935; Chem. Abstrs, 30, 737, 1936; Герм. пат. 621292, 1935; Chem. Abstrs, 30, 1071, 1936.
20. H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem., 455, 228, 1927.
21. O. Schmitz-Du-Mont, Angew. Chem., 62, 212, 1950.
22. Ю. Ф. Голынец, Кандидатская диссертация, Москва, 1954.
23. Abel, Z. anorg. Chem., 26, 391, 1900.
24. И. К. Христич, Авт. свид. № 85580, 1949.
25. Itark Mita, J. Chem. Soc. Japan, 63, 767, 760, 1942; Chem. Abstrs, 41, 3038, 1947; японск. пат. 155822, 1943; Chem. Abstrs, 44, 2011, 1950; 158670, 1943; Chem. Abstrs, 43, 7037, 1940.
26. Р. М. Флид и О. Н. Темкин, Авт. свид. № 117494, 1958.
27. R. Vestin, Svensk. kem. tidskr., 66, № 3, 65, 1954.

KINETICS AND MECHANISM OF CONVERSION OF ACETYLENE. V

R. M. Flid and *O. N. Temkin (Moscow)*

Summary

Based on an analysis of the properties of the salts of subgroups I—V of the periodic system and of the character of their behavior towards acetylene and water certain principles of catalyst selection for the liquid phase hydration of acetylene have been formulated. An active selective non-mercury catalyst has been proposed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПОМОЩИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА

Я. В. Мирский и М. Г. Митрофанов

Выделение углеводородов нормального строения из смесей с углеводородами изостроения и циклическими представляет в ряде случаев весьма сложную задачу.

В последнее время проявляется большой интерес к возможности использования молекулярных сит для разделения нефтяных фракций [1—3].

Для выделения нормальных парафиновых углеводородов из бензиновых фракций нами использовано молекулярное сито, приготовленное для этой цели в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте. Этот образец молекулярного сита, будучи обезвожен, поглощает нормальные парафиновые углеводороды, в то время как изопарафины и циклические углеводороды не адсорбируются.

Адсорбционная емкость использованного молекулярного сита при 20° по отношению к разным веществам показана в таблице.

Адсорбируемое вещество	Адсорбционный объем пор, см³/г
н-C_6H_{14}	0,24
изо-C_8H_{18}	0,02
C_6H_6	0,02
H_2O	0,30
CH_3OH	0,28

По своей химической природе молекулярное сито представляет собою Са-форму искусственного цеолита.

Проверка разделяющей способности молекулярного сита производилась на смесях *н*-гептана с толуолом и метилциклогексаном. В этих случаях изменение состава смеси легко контролировать по величине показателя преломления. Разделение смесей осуществлялось как в жидкой фазе, так и в паровой. В первом случае адсорбент смачивался небольшим количеством жидкой смеси и определялся коэффициент преломления смеси после контакта с адсорбентом. Во втором случае смесь в виде пара пропускалась над слоем молекулярного сита, помещенного в стеклянную трубку при 120°.

Предварительно адсорбент сушился при 350° и подвергался одновременно откачке. При пропускании паров смеси через слой адсорбента непоглощенная часть смеси собиралась в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой. По окончании адсорбции производилась эвакуация сорбционной трубки при 120°, затем температура поднималась до 350°, в результате чего происходила десорбция *н*-гептана. При выделении *н*-гексана в качестве сырья использовалась гексановая фракция прямогонного бензина, содержащая кроме *н*-гексана метилциклопентан, 2-метилпентан, 3-метилпентан и бензол. Гексановая фракция пропускалась через слой адсорбента при объемной скорости 0,35 в течение 15 мин., после чего следовало повышение температуры и десорбция так же, как в случае выделения *н*-гептана. При этих условиях происходило практически полное выделение *н*-гексана из смеси.

Десорбированный *н*-гексан имел чистоту 97—98%.

Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт

Поступила 29.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Schwartz, D. J. Brasseaux, Analyt. Chem., 29, 1022, 1957.
2. B. J. Mair, M. Shamaiengar, Analyt. Chem., 30, 276, 1958.
3. G. R. Brown and oth., Oil and Gas J., 57, 189, 1959.

SEPARATION OF HYDROCARBON MIXTURES WITH THE AID OF MOLECULAR SIEVES

Ya. V. Mirskii and *M. G. Mitrofanov* (*Groznyi*)

Summary

n-Heptane-toluene and n-heptane-methylcyclohexane mixtures have been separated by means of a molecular sieve, representing the Ca-form of artificial zeolite. The purity of the separated n-heptane in all cases was 97—98%.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СЛАБЫХ СВЕТОВЫХ ПОТОКОВ

Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин и В. Я. Шляпинтох

В ходе исследования хемилюминесценции, сопровождающей медленные химические реакции [1], перед нами встала задача создания фотометрической установки для измерения предельно слабых световых потоков. В основу конструкции установки были положены следующие принципы: а) максимальное отношение сигнала к шуму; б) максимальная концентрация энергии на фотокатод фотоумножителя; в) простота установки, поскольку было необходимо создать за короткий срок несколько таких установок, г) возможность снятия спектра свечения. Схема установки приведена на рис. 1.

Для увеличения отношения сигнала к шуму применяется охлаждение фотоумножителей до —78° [3].

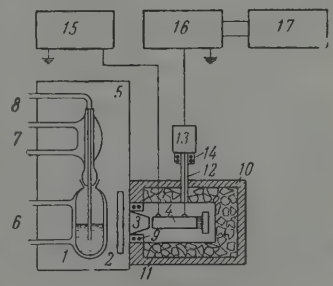


Рис. 1. Схема установки: *1* — реакционный сосуд с рубашкой; *2* — светофильтр; *3* — светопровод; *4* — фотоумножитель; *5* — светонепроницаемый кожух; *6* — к термостату; *7* — вводы обратного холодильника; *8* — продувка газа в реакционный сосуд; *9* — печка обогрева светопровода; *10* — кожух из пенопласта для охлаждения фотоумножителя сухим льдом; *11* — кожух фотоумножителя; *12* — экранированный ввод в кожух ФЭУ; *13* — выносной каскад электрометрического усилителя; *14* — печка обогрева экранированного ввода; *15* — высоковольтный стабилизатор ВС-16; *16* — электрометрический усилитель ЭМУ-3; *17* — самопишущий электронный потенциометр ЭПП-09

С этой целью ФЭУ помещается в герметичный стальной кожух. Кожух окружается оболочкой из пенопласта ПХВ-1, толщиной 20—25 *мм*, и пространство между кожухом и оболочкой заполняется сухим льдом (рис. 1). Расход сухого льда не превышает 0,5—1,0 *кг/час*.

При охлаждении до —78° темновой ток понижается на 1—3 порядка. Чувствительность ФЭУ-28 (кислородносеребряно-цезиевый катод) и ФЭУ-ВЭИ-2 (висмутовый катод) остается при этом неизменной (при $\lambda = 500$ mμ). Чувствительность ФЭУ-29 (сурьмяно-цезиевый катод) в зависимости от образца либо не меняется, либо падает, и необходим предварительный отбор образцов. В таблице приведены данные по уменьшению отношения сигнала к шуму; $\rho_{отн}$ ряда испытанных ФЭУ за счет их охлаждения до —78°. Предполагалось, что $i_{шум} \sim \sqrt{i_{темн}}$, и, следовательно,

$$\rho_{отн} = \frac{\rho_{-78^\circ}}{\rho_{20^\circ}} = \frac{(i_{сигн})_{-78^\circ}}{(i_{сигн})_{20^\circ}} \sqrt{\frac{(i_{темн})_{20^\circ}}{(i_{темн})_{-78^\circ}}}.$$

Увеличение отношения сигнал/шум ФЭУ при охлаждении до —78°

Тип ФЭУ	ФЭУ-29			ФЭУ-ВЭИ-2-В		ФЭУ-28
ФЭУ	5102	6563	6145	108	375	144
U, V	800	1000	900	990	700	1200
$\rho_{отн}$	5,0	1,7	4,4	6,1	7,1	16

Поскольку излучающий объем довольно велик (20—40 *см*³), то имело смысл добиваться не геометрически правильного изображения источника, а концентрации энергии на фотокатоде. Это достигается применением светопровода — стеклянного полированного блока — и ФЭУ с фотокатодами, нанесенными на баллон. Применение светопровода позволяет собирать свет из телесного угла до 0,4 π радиан и концентрировать его на фотокатод почти без потерь. Кроме того, светопровод играет роль тепловой изоляции между фотокатодом, охлажденным до —78°, и областью вблизи реакционного сосуда. Наружный торец светопровода подогревается электроподогревателем для предотвращения конденсации влаги.

Источником питания ФЭУ служит высоковольтный стабилизированный выпрямитель ВС-9 (или ВС-16), фототок измеряется потенциометром ЭППВ-51 или электрометрическим усилителем ЭМУ-3. Применение только выпускаемых промышленностью приборов обеспечивает надежность работы и простоту эксплуатации установки.

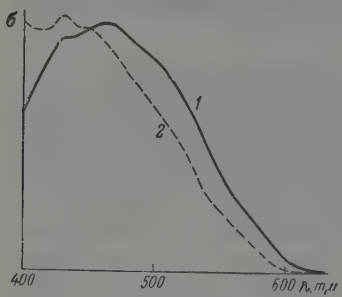


Рис. 2. Спектральная чувствительность ФЭУ-29: *1* — при 20°; *2* — при —78° (в относительных единицах)

Порог чувствительности установки при постоянной времени 20—30 сек. составляет 20—50 фотонов в секунду на поверхность фотокатода в области максимальной чувствительности ФЭУ. Чувствительность установки контролируется по радиоактивному люминофору, который может устанавливаться перед наружным торцом светопровода.

Интегральная интенсивность хемилюминесценции в изучаемых нами реакциях, как правило, лишь в 20—100 раз превышала указанный порог. Поэтому мы не могли применить спектральный прибор для снятия спектра свечения. Для определения спектральной области свечения в описываемой установке используются односторонние светофильтры размером 40 × 40 *мм*² с крутой коротковолновой границей пропускания, входящие в выпускаемый отечественной промышленностью «набор образцов цветного стекла». Разность фототоков, соответствующих двум последовательно вводимым фильтрам, пропорциональна средней интенсивности свечения в диапазоне длин волн, ограниченном границами пропускания фильтров.

Зная кривую спектральной чувствительности ФЭУ и кривые пропускания фильтров, оказывается возможным получить приближенно контур полосы испускания.

При этом, если фотоумножитель охлаждается, необходимо учитывать изменение кривой спектральной чувствительности с температурой (рис. 2).

Установка в ее применении для снятия спектров эквивалентна спектрометру со спектральной шириной щели порядка 20—25 mμ.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
16.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Шляпинтох, Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, Доклад на 13-й Всесоюзной конференции по спектроскопии.

ARRANGEMENT FOR MEASURING WEAK LIGHT FLUXES

R. F. Vasil'ev, O. N. Karpukhin and *V. Ya. Shlyapintokh (Moscow)*

Summary

A photometric arrangement for measuring chemiluminescence has been developed High luminosity is obtained by means of a light guide; the signal to noise ratio is increased by cooling the photomultiplier; the spectral region of luminescence is determined by a set of filters. The sensitivity threshold is 20—50 photons/sec at $\tau = 20 \div 30$ sec.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ДИСКУССИЯ

КРИТИКА НЕКОТОРЫХ РАБОТ ПО ТЕОРИИ ФИЛЬТРАЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ

Г. Л. Натансон и Е. Н. Ушакова

В работе [1] Л. В. Радушкевича была вычислена скорость диффузионного осаждения аэрозольных частиц на изолированном цилиндре при малых числах Рейнольдса. Для скорости осаждения на единице длины цилиндра было получено выражение

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi R N_0 v_0 b I_0(B)\,\mathrm{Pe}^{-1}, \tag{1}$$

где R — радиус цилиндра, N_0 — концентрация частиц в потоке, v_0 — скорость потока вдали от цилиндра, $b = 0{,}70$ — константа, $\mathrm{Pe} = 2Rv_0/D$ — критерий Пекле, D — коэффициент диффузии частиц, I_0 — функция Бесселя мнимого аргумента,

$$B = \frac{\mathrm{Pe}}{2(2-\ln \mathrm{Re})}\left[\frac{3}{2}\beta - \frac{1}{2}\frac{\beta}{1+\beta} - (1+\beta)\ln(1+\beta)\right], \qquad \beta = \frac{r}{R},$$

r — радиус частиц.

Для точечных частиц $B \to 0$ и формула (1) дает

$$\frac{dn}{dt} = 8{,}8\, R N_0 v_0\,\mathrm{Pe}^{-1} = 4{,}4\, N_0 D, \tag{2}$$

в то время как Г. Л. Натансоном [2] и Фридлендером [3] для точечных частиц ($\beta \to 0$) при больших Pe было получено независимыми методами

$$\frac{dn}{dt} = kRN_0 v_0 (2-\ln \mathrm{Re})^{-1/3}\,\mathrm{Pe}^{-2/3}, \tag{3}$$

где константа k по Г. Л. Натансону равна 5,8, а по Фридлендеру — 5,2.

Выражение (1) было получено, исходя из дифференциального уравнения стационарной конвективной диффузии к перпендикулярному потоку цилиндру:

$$D\left[\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho G_\rho) + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\theta}G_\theta\right] + G_\rho v_\rho + G_\theta v_\theta = 0, \tag{4}$$

где ρ и θ — полярные координаты, v_ρ и v_θ — составляющие скорости потока, $G_\rho = \partial N/\partial\rho$ и $G_\theta = \frac{1}{\rho}\frac{\partial N}{\partial\theta}$.

Решение (4) проводилось по методу Мюллера [4], использованному им при расчете скорости коагуляции коллоидных частиц в потоке, при следующих двух допущениях.

а) В уравнении (4) опускались члены, содержащие G_θ, что дает

$$G_\rho = \frac{\mathrm{const}}{\rho}\exp\left(-\frac{1}{D}\int_R^\rho v_\rho\, d\rho\right). \tag{5}$$

б) Для определения константы формулы (4) использовалось граничное условие: при $\rho = R$ и $v_0 = 0$

$$G_\rho = G_\rho(R, v_0 = 0) = \frac{N_0 b}{R},$$

откуда

$$G_\rho = \frac{N_0 b}{\rho} \exp\left(-\frac{1}{D}\int_R^\rho v_\rho d\rho\right). \tag{6}$$

Диффузионный поток (1) через поверхность $\rho = R + r = a$, на которой происходит захват частиц, вычислялся по формуле

$$\frac{dn}{dt} = D\int_0^{2\pi} aG_\rho(\rho = a)\, d\theta. \tag{7}$$

Хотя и первое из перечисленных допущений очень неточно, так как даже при $G_0 \to 0$ условии $G_0 v_0 \ll G_\rho v_\rho$ не соблюдается в области, где $v_0 \gg v_\rho$, однако основная ошибка этого вывода лежит в неправильном использовании граничного условия в (6). Константа выражения (5) получена в результате интегрирования по ρ уравнения (4) и, следовательно, является в общем случае функцией v_0, принимающей значение $N_0 b$ лишь при $v_0 \to 0$. Определять значение константы из условия $v_0 = 0$, конечно, неправильно.

Из принятого граничного условия непосредственно следует на основании (6), что для точечных частиц ($a = R$) величина G_ρ ($\rho = a = R$) равна $N_0 b/R$, т. е. не зависит от v_0. В соответствии с (7) это означает, что скорость осаждения точечных частиц не зависит от наличия потока. Это неправильное положение, выдвинутое в явной форме Мюллером, и отражено в формуле (2).

Другое неправильное следствие допущения б) выявляется при $B \gg 1$, когда $I_0(B) \to e^B/\sqrt{2\pi B}$. В этом случае, согласно (1), скорость диффузионного осаждения аэрозольных частиц должна расти с увеличением Re или уменьшением D, что является физически абсурдным.

Фридлендер [5] принял в качестве исходного положения, что компоненты скорости потока, обтекающего волокно в фильтре, вблизи волокна равны

$$v_\rho = -k_1 v_0 \mathrm{Re}^{1/2}\left(\frac{\rho}{R} - 1\right)^2 \cos\theta \quad \text{и} \quad v_\theta = 2k_1 v_0 \mathrm{Re}^{1/2}\left(\frac{\rho}{R} - 1\right)\sin\theta, \tag{8}$$

откуда для коэффициента захвата частиц волокном благодаря диффузии получается выражение:

$$\eta_д = k_2 \mathrm{Re}^{1/6} \mathrm{Pe}^{-2/3} \tag{9}$$

(k_1 и k_2 — константы), а для коэффициента захвата благодаря касанию

$$\eta_к = 2k_1 \mathrm{Re}^{1/2}\beta^2. \tag{10}$$

Выражения (9) и (10) отличаются от соответствующих выражений для коэффициента захвата изолированного цилиндра [2, 3] только видом множителя, зависящего от Re.

Формулы (8), согласно которым составляющие скорости потока вблизи волокна пропорциональны $v_0^{3/2}$, означают, что течение внутри фильтра не является стоксовым. Между тем из хорошо известного факта пропорциональности сопротивления фильтров первой степени v_0 во всех практически встречающихся условиях фильтрации следует, что обтекание волокна фильтра в отличие от обтекания изолированного цилиндрического волокна является стоксовым. Причина этого различия в характере обтекания изолированного волокна и волокна внутри фильтра связана с тем, что в случае изолированного цилиндра течение, удовлетворяющее приближенным уравнениям движения вязкой жидкости Стокса, не может удовлетворять одновременно граничным условиям на поверхности цилиндра и на бесконечности. Для цилиндрического волокна в фильтре, благодаря наличию на близком расстоянии от волокна поверхностей соседних волокон, эти затруднения отпадают, и реализация стоксова течения при малых Re становится возможной [6]. Это хорошо иллюстрируется данными расчета Тамада и Фужикава [7], вычисливших в приближении Озеена сопротивление бесконечного ряда перпендикулярных потоку параллельных цилиндров в зависимости от величины отношения h/R, где h — расстояние между осями цилиндров. Результаты расчета показывают, что для малых Re при уменьшении отношения h/R сопротивление перестает зависеть от Re (от плотности среды) и становится пропорциональным первой степени v_0. Для $h/R = 100$ независимость сопротивления от Re достигается при $\mathrm{Re} \leqslant 0{,}1$, а для $h/R = 10$ при $\mathrm{Re} \leqslant 1$. К тому же выводу приводят результаты экспериментов Уайта [8], измерившего скорость падения тонких проволочек в вязкой жидкости, находящейся в сосуде радиуса H. В этих опытах независимость сопротивления от Re и пропорциональность его первой степени v_0 наблюдались для $H/R = 500$ при $\mathrm{Re} \leqslant 0{,}01$, а для $H/R = 50$ при $\mathrm{Re} \leqslant 0{,}1$. В соответствии с изложенным в условиях фильтрации величины v_ρ и v_0 также должны быть пропорциональными первой степени v_0 и не должны содержать множителя, зависящего от Re (плотности среды).

Фридлендер указывает, что наличие множителя $Re^{1/6}$ в формулах (8) находится в соответствии с результатами экспериментов Мак-Кюна и Вильхельма [9] по массопередаче при течении жидкости через пористые тела. Однако в работе [9] исследование проводилось в области Re = 14—1775, поэтому аналогия с фильтрацией аэрозолей неприменима.

Из выражения (9) и (10) следует, что

$$\eta_д \beta \, Pe = k_2 \beta \, Pe^{1/3} \, Re^{1/6}, \text{ а } \eta_к \beta \, Pe = 2k_1 (\beta Pe^{1/3} \, Re^{1/6})^3. \qquad (11)$$

Поэтому, если отложить на графике в координатах $y = \lg \eta\beta \, Pe$ и $x_1 = \lg \beta Pe^{1/3} \, Re^{1/6}$ экспериментальные данные по зависимости η от параметров β, Pe и Re, соответствующие условиям, при которых фильтрация происходит только за счет диффузии и касания,

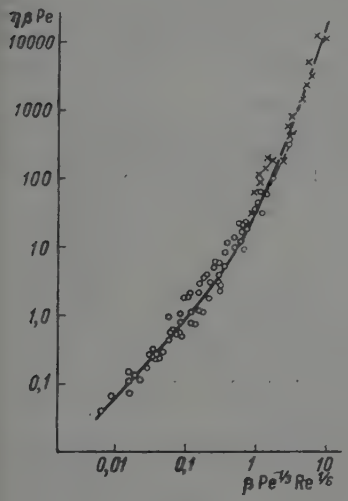


Рис. 1

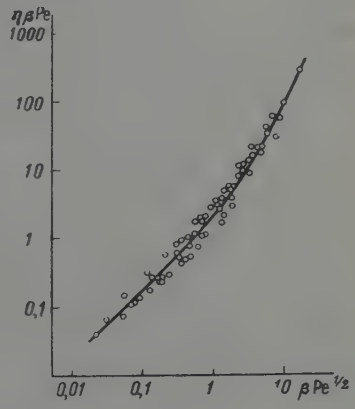


Рис. 2

а инерционным эффектом можно пренебречь, то согласно формулам (11) экспериментальные точки должны лечь на одну кривую, которая в области малых x_1 должна иметь наклон единица, соответствующий чистой диффузии (β мало, D велико), а в области больших x_1 — наклон три, соответствующий чистому касанию (β велико, D мало). Фридлендер откладывает в этих координатах экспериментальные данные, полученные разными авторами в условиях, когда значения числа Стокса $Stk = \frac{r^2 \gamma v_0}{9\mu R}$ (γ — плотность частиц), характеризующего влияние инерционного осаждения при фильтрации, малы ($Stk \leqslant 1$), и показывает, что эти данные действительно ложатся на одну кривую со значениями наклона, при малых и больших x_1 близкими к теоретическим. Этот результат, интересный и важный сам по себе, нуждается, однако, в следующих замечаниях.

а) В качестве экспериментальных данных для высоких x_1 Фридлендером были использованы данные Уонга, Ранца и Джонстона, представленные в графическом виде в работе [10] и более полно изложенные в отчете [11]. В работе [10] подчеркивается, что полученные в ней экспериментальные данные указывают на значительное влияние инерционного осаждения и что значение числа Стокса, ниже которого инерционным осаждением можно пренебречь, равно 0,16. Между тем Фридлендером были использованы для сопоставления с его теорией все данные, относящиеся к значениям $Stk < 1$. Поэтому наклон полученной им кривой $y = f(x_1)$ в области больших x_1 должен быть сильно увеличен за счет инерционного осаждения и не может отражать чистого эффекта касания.

Ввиду отсутствия в нашем распоряжении работы [11], мы проверили это заключение на собственных экспериментальных данных. На рис. 1 отложены в координатах Фридлендера результаты измерений фильтрации монодисперсных аэрозолей селена и стеариновой кислоты фильтрующим материалом из однородных волокон с плотностью упаковки 0,08 — 0,1 в интервале значений r от 0,02 до 0,74 μ, R от 0,25 до 1,4 μ и v_0 от 0,3 до 200 *см/сек*. На кривой нанесены все данные, полученные при $Stk \leqslant 1$. Крестиками обозначены данные для $0{,}1 - 0{,}15 \leqslant Stk \leqslant 1$, которые относятся к области явно выявленного инерционного эффекта (увеличение η при увеличении v_0). В соответ-

ствии с результатами Фридлендера, наклон кривой в области малых x_1 близок к единице, а в области больших x_1 близок к трем. Если же отбросить точки, обозначенные крестиками, то наклон верхней части кривой становится близким к двум. Таким образом, значение наклона верхней части кривой $y = f(x_1)$ при использовании данных, полученных при Stk $\leqslant 1$, не может служить для подтверждения правильности выражения (10).

б) При экспериментальном определении эффективности фильтрации непосредственно измеряемой величиной является коэффициент проскока, логарифму которого пропорционально значение η. Таким образом, координата y представляет двойной логарифм измеряемой величины, а потому мало чувствительна к изменению последней. Кроме того, координаты y и x_1 довольно сложно зависят от безразмерных параметров, непосредственно характеризующих условия фильтрации. По этим причинам на основании характера кривой $y = f(x_1)$ при наличии заметного разброса точек трудно сделать однозначное заключение об истинном виде зависимости η от безразмерных параметров фильтрации. Для иллюстрации этого обстоятельства нами отложены на рис. 2 те же экспериментальные данные (при Stk $\leqslant 0{,}1 - 0{,}15$), что и на рис. 1, но в координатах y, x_2, где $x_2 = \lg \beta \, \mathrm{Pe}^{1/2}$, не включающих Re. Экспериментальные точки ложатся также хорошо на одну кривую. При этом в области малых x_2 кривая имеет наклон, близкий к единице, что соответствует зависимости вида $\eta_д \sim \mathrm{Pe}^{1/2}$, а в области больших x_2 наклон близок к двум. Если считать, что ход кривой в области больших x_2 характеризует чистый эффект касания, а не является результатом наложения эффектов диффузии и инерции, то полученный результат означает, что $\eta_к \sim \beta$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.VI. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 32, 282, 1957.
2. Г. Д. Натансон, Докл. АН СССР, 112, 100, 1957.
3. S. Friedlander, Amer. Inst. hem. Engng J., 3, 43, 1957.
4. H. Müller, Kolloid-Beih., 27, 223, 1928; Сб. «Коагуляция коллоидов», ОНТИ, Москва, 1936.
5. S. Friedlander, Industr. and Engng Chem., 50, 1161, 1958.
6. Н. А. Слезкин, Динамика вязкой несжимаемой жидкости, глава 5, § 3—4, Москва, 1955.
7. K. Tamada, H. Tujikawa, Quart. J. Mech. and Appl. Math., 10, 425, 1957.
8. C. White, Proc. Roy. Soc. A, 186, 472, 1946.
9. L. McCune, P. Wilhelm, Industr. and Engng Chem., 41, 1124, 1949.
10. J. Wong, W. Ranz, H. Johnstone, J. Appl. Phys., 27, 1161, 1956.
11. J. Wong, H. Johnstone, Engng Exper. Stat. Univ. of Illinois. Techn. Rep., 11, Oct. 31, 1953.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

К ВОПРОСУ О СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ ТЕОРИИ ФИЛЬТРАЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ

(Ответ на критические замечания в статье Г. Л. Натансона и Е. Н. Ушаковой)

Л. В. Радушкевич

В статье Г. Л. Натансона и Е. Н. Ушаковой [1] по поводу некоторых работ по теории фильтрации аэрозолей имеется ряд критических замечаний, относящихся к моей работе по теории фильтрации [2]. В связи с этим мне хотелось бы высказать свою точку зрения на сделанные замечания и при этом остановиться на оценке современного состояния теории фильтрации аэрозолей.

Среди исследователей процесса фильтрации существует мнение, основанное на прежних наблюдениях, что этот процесс является сложным, и слагается из нескольких более простых механизмов. В моей работе была сделана попытка описать процесс, состоящий из сочетания диффузии в потоке с так называемым прямым захватом. При этом рассмотрено осаждение на одиночном цилиндре при малых числах Рейнольдса и в случае, когда диаметр частицы меньше диаметра осаждающего цилиндра. В этих предположениях заранее можно было предвидеть, что для описания процесса необходимо задать три критерия: Pe, Re и критерий $\beta = r/R$, определяющий собой отношение радиуса частицы r к радиусу цилиндра R. При выборе только двух критериев Pe и Re задача была бы полной при описании лишь диффузии, но не могла бы считаться полной для описания более сложного процесса. Задача решалась методом интегрирования дифференциального уравнения конвективной диффузии, причем решение было получено в виде явной функции эффективности осаждения η от указанных критериев. Таким путем была теоретически выведена зависимость η от размеров частиц, определяющая собой известное свойство селективности фильтрации, характеризуемое наличием минимума эффективности и установленное в большинстве работ по фильтрации. Считаю необходимым подчеркнуть, что полученное решение имеет главным образом методическое значение, поскольку целью всей работы являлась задача описания единого процесса осаждения при сочетании двух факторов — диффузии и прямого захвата. Характерной особенностью современных работ по фильтрации аэрозолей является искусственное соединение различных независимых механизмов, эффективности осаждения для которых просто складываются. Я полагаю, что эта особенность является одним из недостатков имеющихся работ по теории фильтрации.

Первое критическое замечание моих оппонентов сводится к выражению сомнения в возможности опускать члены с G_θ в исходном дифференциальном уравнении. Нельзя отрицать, что упрощение, которое я делаю при этом, приводит к не вполне точному решению. Но можно без труда показать, что для области размеров частиц и цилиндра, применительно именно к аэрозолям, ошибка сравнительно невелика. В моей работе подчеркивается, что на поверхности захвата, когда $\rho = R + r$, вектор G направлен нормально к поверхности цилиндра, т. е. там всюду $|G| = G_\rho$, тогда как $G_\theta = 0$. Непосредственно вблизи пространства захвата компонента G_θ не равна нулю, но она на много порядков меньше, чем G_ρ. На это обращено внимание в моей работе, а также в статье Мюллера [3], методом которого я пользуюсь. Для составляющих скорости напротив $v_\theta \gg v$.

Однако можно показать, что различие между v_θ и v_ρ не столь велико, как между G_θ и G_ρ.

Оценим слагаемые в сумме $v_\theta G_\theta + v_\rho G_\rho$, вводя отношения $\alpha_1 = v_\theta/v_\rho$ и $\alpha_2 = G_\theta/G_\rho$.

Результаты расчетов по формулам Лэмба дают значение $\alpha_1 \approx 440$ для угла $\theta = 84°20'$ при $R = 10\,\mu$; $\rho = 10{,}1\,\mu$. Непосредственно к 90° можно ожидать $\alpha_1 \approx 500$. Для угла 90° величина v_ρ равна нулю, но для этого предельного случая вклад в общий интеграл так мал, что им можно пренебречь, тем более, что формулы Лэмба являются приближенными. Находим α_2, полагая по-прежнему $R = 10\,\mu$ и допуская изменение угла $\Delta\theta = 0{,}1$ при типичном $N_0 = 10^6$ *см*$^{-3}$. Угловое изменение N весьма незначительно: можно допустить $N = 0{,}9999\ N_0$ *см*$^{-3}$; имеем $G_\theta \approx 10^6$; $G_\rho \approx 10^{10}$ при

$\Delta\rho = 10^{-4}$ *см*. Поэтому $\alpha_2 = 10^{-4}$ или менее (например, для $\Delta\rho = 10^{-5}$ *см*). Тогда сумма обоих слагаемых равна

$$v_\rho G_\rho \cdot 1{,}005,$$

т. е. погрешность составляет $\sim 0{,}5\%$. Эта погрешность соответствует углу, очень близкому к $\pi/2$, тогда как для углов, меньших $\pi/2$, она еще много меньше. Это позволяет утверждать, что члены с G_θ могут быть отброшены без большого ущерба для точности выводов. Тем же путем можно показать, что этот результат относится и к члену $1/\rho^2\ \partial^2 N/\partial\theta^2$ для данной области исследования. Короче, это заключение является следствием малости G_0, а не частной оценки слагаемых уравнения.

Рассматривая при этом упрощения в том же уравнении конвективной диффузии, сделанные Г. Л. Натансоном в работе [4], нельзя не заметить, что им было несколько некритически воспринято уравнение диффузии В. Г. Левича [5]. В монографии последнего рассматривается случай диффузии к макроскопическому шару в растворе и резонно допущено сохранение члена с $\partial N/\partial\theta$, однако, как показали приведенные расчеты в применении к аэрозолям, этот член достаточно мал и может быть отброшен, между тем в [4] он учитывается. Вторая неточность цитированной работы состоит еще в отбрасывании члена $1/\rho\ \partial N/\partial\rho$. Простой числовой пример, относящийся к аэрозолям с приведенными выше значениями входящих в игру величин, показывает, что для $1/\rho\ \partial N/\partial\rho$ получается $\sim 10^{13}$, тогда как $\partial^2 N/\partial\rho^2$ для этих же условий составляет $\sim 10^{14}$, т. е. оба члена близки по величине друг к другу. Для микроскопических размеров препятствия, например, для $R = 1$ *см* и $\Delta\rho = 0{,}01$ *мм*, член с первой производной в 10^3 раз меньше другого, так что допущение о пренебрежении законно. Вообще легко подметить, что в работе [4] рассматривается картина осаждения, не соответствующая той, которая наиболее близка к осаждению аэрозолей в практике. Сам автор посвящает большую часть работы анализу процесса осаждения точечных частиц. Если вообще образ точечных частиц относится к физической реальности, то речь может идти только о макроскопических цилиндрах, радиусы которых заведомо много больше радиусов частиц, т. е. при конечном D для них допустимо $r \ll R$. Очевидно, упрощения Г. Л. Натансона тем более допустимы, чем больше радиус препятствия. Задача вполне аналогична той, которую рассматривает в своих исследованиях Г. А. Аксельруд [6], изучая растворение большого шара в потоке жидкости; подобная же картина описана в [5]. Впрочем, авторы этих работ отмечают неточности в решении, в частности в [5] приведено приближенное выражение для функции тока и показано, что для больших углов θ сделанные исходные упрощения неприменимы.

Второе замечание моих оппонентов относится к константе интегрирования уравнения (4) моей работы, что связано с принятием определенного граничного условия $v_0 = 0$. Конечно, здесь в моих выводах имеется неточность, так как, проводя интегрирование по ρ, я должен был бы учесть, что константа C может быть функцией v_0. Интуиция подсказывала мне, что эта неточность не может существенно исказить физический смысл результата в принятой картине, а отразится на количественных соотношениях. По-видимому, этими же соображениями руководствовался и Г. Мюллер, решая аналогичную задачу для шара. Мною взято первое приближение, поскольку я для $v_0 = 0$ рассматривал диффузию в неподвижной среде и находил для стационарного случая $C = \ln(N_0 b)$, где $b = k/2\pi$ при $k = 4{,}38$. Я согласен с критикой, что в общем случае C является функцией v_0, хотя следует заметить, что более правильно из соображений размерностей сказать, что C является функцией параметров Pe и Re. Но учет зависимости от Re не изменит окончательного результата в смысле описания селективности и приведет лишь к изменению числового коэффициента в итоговой формуле, поэтому наиболее интересна зависимость C от Pe. Вид этой функции может быть выведен для предельного случая почти точечных частиц при условии, что при $v_0 \to 0$ величина C стремится к $\ln(N_0 b)$. Величина $b = k/2\pi$ в окончательных уравнениях (7) и (9) в моей работе [2] входит просто в виде множителя, так что следует допустить лишь $b = f_0\ (\mathrm{Pe},\ \mathrm{Re}) = kf(\mathrm{Pe},\ \mathrm{Re})$, соответственно изменяя эти формулы. Для приближенной оценки целесообразно ввести степенную зависимость

$$f(\mathrm{Pe},\ \mathrm{Re}) = \varphi\ (\mathrm{Re}) \cdot (\mathrm{Pe})^n.$$

Подстановка этого соотношения в мою формулу (9) дает для эффективности осаждения η выражение, представляющее собой функцию от r, имеющую минимум, как и ранее [2], если положить $-1 < n < 1$, причем прежний случай соответствует значению $n = 0$. Для уточнения величины n целесообразно использовать для почти точечных частиц результаты работы [4] моего оппонента Г. Л. Натансона, где найден при малом $\beta \to 0$ вид интересующей нас функции

$$f\ (\mathrm{Pe},\ \mathrm{Re}) = \alpha \left(\frac{\mathrm{Pe}}{2 - \ln \mathrm{Re}}\right)^{1/3}$$

с точностью до числового коэффициента. Вводя это выражение в наше уравнение (9) и допуская, что

$$b = k\alpha \left(\frac{\mathrm{Pe}}{2 - \ln \mathrm{Re}}\right)^{1/3},$$

имеем, что

$$\eta = k' \, \mathrm{Pe}^{-2/3} (2 - \ln \mathrm{Re})^{-1/3} I_0(B).$$

Все числа теперь увеличиваются, но положение минимума сохраняется. Этот более точный результат отличается от формул в работах Г. Л. Натансона [4] и Фридлендера [7] тем, что сюда входит параметр B, содержащий кроме Pe и Re еще критерий $\beta = r/R$, обусловленный конечными размерами частиц. Очевидно, противоречие с осаждением точечных частиц теперь отпадает, так как скорость их осаждения согласно последней формуле зависит от наличия потока.

Наконец, следует особо остановиться на заключительном замечании оппонентов о «физической абсурдности» увеличения эффективности осаждения с уменьшением коэффициента диффузии при переходе к большим значениям Pe для диффузионного осаждения. Нетрудно видеть, что это замечание касается более исходных положений моей работы, а не только является следствием из полученных формул, но им и не противоречит, как будет показано далее. Оппоненты не учли того, что моя задача не является чисто диффузионной. Безусловно, если бы мы решали задачу, включающую только наличие потока и диффузии, то с ростом Pe, т. е. с уменьшением D, эффективность осаждения должна была бы монотонно убывать с увеличением размеров частиц. Но, как сказано выше, нами рассматривалась более сложная задача, где учитывался еще конечный размер частиц. Для ее полного описания необходимо иметь три критерия: Pe, Re и β, поэтому допустимо, что в некоторой области размеров частиц при заданном потоке может превалировать критерий β, тогда как критерий Pe отходит на второй план.

Результатом моих расчетов является вывод о существовании минимума для η в зависимости от радиуса r частицы. Грубо этот минимум делит всю кривую на две области: для малых частиц процесс лимитируется диффузией, тогда как для крупных он определяется механизмом прямого захвата. В этой последней области прямой захват будет решительно преобладать над диффузией, и уменьшение D в несколько раз не сможет снизить η, вследствие все нарастающей роли захвата. С общей точки зрения, процесс фильтрации является типичным примером гетерогенного процесса, поскольку в его механизме принимают участие несколько составляющих. Мы допустили, что для выделенной области размеров частиц этих составляющих всего две, одна из них определяется критерием Pe, а другая — величиной β (не считая потока как общего условия при всех механизмах). Примеров подобного рода можно привести множество. Особенно наглядным для рассматриваемой нами области коллоидной науки является пример рассеяния света в мутных средах. Хорошо известно, что при переходе от наиболее малых частиц к более крупным механизм рассеяния изменяется, переходя из рэлеевской области в область Ми, сообразно с этим происходит изменение определяющих закономерностей для интенсивности рассеянного света.

Оппоненты рассматривают асимптотическое приближение бесселевой функции $I_0(B)$ при $B \gg 1$, обращая внимание только на одно диффузионное осаждение. Но можно показать, что в этой области будет уже сильно сказываться вторая составляющая процесса, т. е. действие прямого захвата. Они, по-видимому, забывают, что B зависит не только от Pe, но и от β, причем

$$B = UV,$$

где

$$U = \mathrm{Pe}\,(4{,}0044 - 2 \ln \mathrm{Re})^{-1};$$

$$V = \frac{3}{2}\beta - \frac{1}{2}\frac{\beta}{1+\beta} - (1+\beta)\ln(1+\beta);$$

величина $(4{,}0044 - 2 \ln \mathrm{Re})^{-1}$ при малых Re близка к 0,1. Как видно из нашей работы эффективность осаждения можно представить как

$$\eta = kY,$$

где

$$Y = I_0(B)\,\mathrm{Pe}^{-1}; \qquad k = \mathrm{const}.$$

Наиболее убедительные конкретные результаты можно получить, рассматривая данные таблицы нашей работы, которые соответствуют типичному случаю. Область осаждения можно условно разделить на два участка: 1) область диффузионного осаждения, когда Pe изменяется в некоторых разумно избранных пределах, тогда как $\beta = \mathrm{const}$, причем β очень мало, например, $\beta = 0{,}005$; как видно из таблицы, Pe лежит примерно между 300 и $\sim 10^5$; 2) область осаждения захватом, когда Pe = const при очень малом

коэффициенте диффузии, следовательно, очень велико, например, $Pe \approx 10^5$, тогда как β изменятся от 0,002 до $\sim$ 0,150. Пользуясь данными таблицы, находим для чисто диффузионного осаждения, когда размер частиц весьма мал (при $\beta = 0{,}005$), что величина B изменяется от $\sim 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 4 \cdot 10^{-4}$, т. е. $I_0(B) = 1$ и остается неизменным; в этом случае эффективность осаждения Y только монотонно убывает от 0,0033 до 10^{-5} в полном соответствии с чистым диффузионным механизмом. При этом введение множителя $Pe^{1/3}$ не изменяет тенденции к уменьшению Y. В случае чистого осаждения захватом находим вполне обратную картину; здесь B увеличивается от $3 \cdot 10^{-5}$ до 10,0 при заданных выше пределах изменения размеров частиц. Поэтому величина $I_0(B)$ растет от 1 до 2816. Это приводит к увеличению эффективности осаждения захватом с 10^{-5} до 0,028, причем и здесь введение поправки $Pe^{1/3}$ не меняет существа дела. Таким образом, предельно высокие значения $B \gg 1$ отвечают практически полностью определяющему значению захвата. Вообще в области повышения Y рост критерия V опережает собой рост Pe при переходе к более крупным частицам. Из таблицы [2] видно, что после минимума Y критерий Pe растет с размером частиц линейно, тогда как V возрастает быстрее, например Pe увеличивается в 2,4 раза при росте V в 9 раз. Таким образом, в полученном нами результате мы не находим ничего абсурдного. По-видимому, оппоненты, не обратив должного внимания на физическую сущность процесса, были введены в заблуждение своеобразным ходом определяющих величин.

В заключение мне хотелось бы отметить, что я не считаю всю дискуссию настолько важной, чтобы останавливаться на деталях обсуждения, так как перед современной теорией фильтрации аэрозолей стоят более важные задачи, на которые следует обратить внимание. В настоящее время имеется значительный разрыв между теоретическими построениями, которые содержатся в опубликованных работах, и насущными задачами практики. Характерным для всех работ является анализ случая, когда $r/R < 1$, между тем как наиболее важной является область $r/R \geqslant 1$, соответствующая практическому использованию тонковолокнистых материалов. Но для этой области задача еще никем подробно не обсуждалась.

Далее, укажем, что подавляющее большинство работ относится к расчетам для одиночных препятствий, хотя ни теоретически, ни экспериментально еще не была доказана возможность перехода от одиночных препятствий к целому фильтру. Наконец, пока не имеется работ по теории вторичных процессов, протекающих в фильтре во времени, между тем как практикам известны явления забивки фильтров и ухудшения работы последних. Несомненно, тормозом для теоретических исследований является отсутствие достаточно надежных экспериментов по фильтрации. Исходя из всех этих соображений, мы не считаем существенно важной критику работ по теории фильтрации, выполненную нашими оппонентами, хотя она безусловно является полезной и необходимой для уточнения результатов, полученных в ряде работ.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
20.X.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Натансон, Е. Н. Ушакова, Ж. физ. химии, 35, 463, 1961.
2. Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 32, 282, 1958.
3. Г. Мюллер, Сб. «Коагуляция коллоидов», ОНТИ, 1936, стр. 74.
4. Г. Л. Натансон, Докл. АН СССР, 112, 100, 1957.
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Гос. изд. физико-математической литер., изд. 2, М., 1959, стр. 88, 92.
6. Г. А. Аксельруд, Ж. физ. химии, 27, 10, 1953; 28, 2107, 1954.
7. S. K. Friedlander, Industr. and. Engng Chem., 50, 1161, 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

О НЕВОЗМОЖНОСТИ НОВОГО ТИПА ИЗОМЕРИИ, ОСНОВАННОГО НА ВНУТРЕННЕЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ АСИММЕТРИИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

И. Б. Берсукер

Как известно, согласно теореме Яна — Теллера [1] комплексы типа AB_n могут быть устойчивыми лишь при такой симметрии, при которой основной электронный терм является невырожденным. В связи с этим в большинстве случаев равновесные положения лигандов оказываются отклоненными от положений максимальной симметрии. Характер и величина этих отклонений могут быть приближенно рассчитаны [3]. Например, для комплексов типа AB_6 с центральным ионом A типа Cu^{2+}, равновесная конфигурация соответствует искаженному октаэдру с лигандами в вершинах, у которого одна диагональ либо удлинена (удлиненный октаэдр), либо укорочена (укороченный октаэдр) по сравнению с двумя другими.

На первый взгляд может казаться, что такая конфигурационная асимметрия может служить основанием для образования изомеров нового типа. Действительно, например в комплексе типа AB_4X_2 можно предположить, что лиганды X в транс-положении могут присоединиться либо у длинной, либо у короткой диагонали как укороченного, так и удлиненного октаэдра (всего четыре случая). Именно такое предположение об изомерии нового типа, существенно отличающейся от цис-транс-изомерии, было выдвинуто недавно в работе М. Е. Дяткиной и М. А. Порай-Кошиц [2]. Мы покажем, что такая изомерия нового типа невозможна. При этом для простоты приведем рассуждения и результаты расчетов для шести координированных комплексов ионов типа Cu^{2+} с конфигурацией внешних электронов d^9, для других случаев доказательство совершенно аналогично.

Прежде всего покажем, что новый тип изомерии не может быть обоснован теоремой Яна — Теллера. Для этого заметим, что полное орбитальное расщепление основного электронного терма, которое необходимо для устойчивости комплекса согласно этой теореме, обеспечивается тетрагональной симметрией. В случае, когда все лиганды одинаковы, их максимально симметричное расположение в вершинах октаэдра приводит к кубической симметрии комплекса, при которой основной электронный терм E_g двукратно вырожден. При этом сведéние кубической симметрии к тетрагональной (и, следовательно, расщепление терма E_g) возможно только за счет искажения октаэдра — удлинения или укорочения одной диагонали. Такое искажение симметрии в случае одинаковых лигандов, как показывает опыт, действительно реализуется в подтверждении теоремы Яна — Теллера. Если же хотя бы один из лигандов отличается от остальных, то вносимое им искажение симметрии поля автоматически обеспечивает необходимую для устойчивости комплекса тетрагональную симметрию. В этом случае основной электронный терм является невырожденным, и для устойчивости комплекса не требуется никаких дополнительных искажений симметрии. Отсюда следует, что в комплексах с различными лигандами эффект Яна — Теллера отсутствует и, следовательно, не может служить основанием для предположения о новом типе изомерии.

Для полноты доказательства невозможности нового типа изомерии покажем еще, что он не вытекает и из более общего достаточного условия устойчивости комплексов — из условия минимума энергии взаимодействия лигандов между собой и с центральным ионом. С этой целью приведем результаты проделанного нами приближенного расчета [3], в котором мы предполагаем, что лиганды являются точечными ионами или диполями. При этом необходимо отметить, что предположение о характере связи здесь несущественно, так как полученные на его основе результаты в конечном счете определяются лишь симметрией задачи в целом.

Рассмотрим октаэдрический комплекс с конфигурацией центрального иона d^9 типа Cu^{2+}. Предположим для простоты, что шесть лигандов-ионов с зарядами q_i (для диполей результаты совершенно аналогичны) находятся на трех взаимно перпендикулярных осях, на произвольных расстояниях от центрального иона, и найдем соотношение между этими расстояниями из условия минимума энергии их взаимодействия между собой и с центральным ионом $E(R_1,\ldots, R_6)$. Последнюю мы расчленим на две части:

$$E(R_1, \ldots, R_6) = W(R_1, \ldots, R_6) + \varepsilon(R_1, \ldots, R_6), \qquad (1)$$

где $W(R_1, \ldots, R_6)$ — энергия взаимодействия лигандов между собой и со сферически-симметричным «остатком» центрального иона с конфигурацией d^{10}, а $\varepsilon(R_1, \ldots, R_6)$ — энергия взаимодействия с одной d-дыркой. Мы представляем, следовательно, электронную конфигурацию d^9 центрального иона в виде $d^{10} + d$-дырка.

Обычная форма теории возмущения для случая d-вырождения позволяет получить для минимального ε следующее выражение:

$$\varepsilon(R_1, \ldots, R_6) = -\sum_{i=1}^{6} q_i f(R_i) - \frac{2}{7}\left[\sum_{i=1}^{6} q_i^2 \varphi^2(R_i) - \frac{1}{2}\sum_{i<k}^{6} q_i q_k \varphi(R_i)\varphi(R_k) + \right.$$

$$\left. + 3\left[q_1 q_6 \varphi(R_1)\varphi(R_6) + q_2 q_4 \varphi(R_2)\varphi(R_4) + q_3 q_5 \varphi(R_3)\varphi(R_5)\right]\right]^{1/2}, \qquad (2)$$

где

$$f(k) = F_0(R) + \frac{1}{6}F_4(R), \quad \varphi(R) = F_2(R) + \frac{5}{12}F_4(R),$$

$$F_n(R) = \frac{1}{R^{n+1}}\int_0^R r^n P^2(r)\,dr + R^n \int_R^\infty \frac{1}{r^{n+1}} P^2(r)\,dr,$$

а $P(r)/r$ — радиальная часть водородоподобной $3d$-функции. Нумерация лигандов выбрана так, что три диагонали образуются парами 1—6, 2—4, 3—5. Далее, для небольших отклонений от максимальной симметрии имеем

$$W(R_1, \ldots, R_6) = \frac{1}{2}\sum_{i,\,j=1}^{6} k_{ij}(R_i - R'_{0i})(R_j - R'_{0j}). \qquad (3)$$

Здесь k_{ij} — соответствующие силовые постоянные, а R'_{0i} — равновесные положения для сферически-симметричного «остатка». Условие минимума энергии (1) дает

$$\left(\frac{\partial E}{\partial R_i}\right)_{R_i = R_{0i}} = \left(\frac{\partial W}{\partial R_i}\right)_{R_i = R_{0i}} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial R_i}\right)_{R_i = R_{0i}} = 0, \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \qquad (4)$$

Подстановка (2) и (3) в (4) приводит к системе шести уравнений относительно шести равновесных расстояний R_{0i}. Если все лиганды одинаковы, то $q_1 = q_2 = \ldots = q_6$, $R'_{01} = R'_{02} = \ldots = R'_{06}$ (в силу сферической симметричности «остатка»), различных констант k_{ij} будет всего три и система (4) позволяет получить вышеупомянутый результат, а именно, что лиганды будут находиться в вершинах октаэдра с одной удлиненной или укороченной диагональю. Характерно, что в этом случае совершенно несущественно, какая из диагоналей 1—6, 2—4, 3—5 будет отличаться от двух других (что и следовало ожидать для одинаковых лигандов). Если же мы рассмотрим, например, комплекс типа AB_4X_2 — транс с лигандами X на диагонали 1—6, то следует положить

$$q_1 = q_6, \; q_2 = q_3 = q_4 = q_5 \text{ и } R'_{01} = R'_{06}, \; R'_{02} = R'_{03} = R'_{04} = R'_{05}.$$

В этом случае из системы (4) аналогично предыдущему получаем

$$R_{01} = R_{06}, \quad R_{02} = R_{03} = R_{04} = R_{05}, \quad R_{01} \neq R_{02},$$

т. е. также октаэдр с одной удлиненной или укороченной диагональю, только в отличие от предыдущего случая искаженной диагональю будет именно диагональ 1—6, на которой находятся лиганды X. Других возможностей нет и, следовательно, изомеры рассматриваемого типа невозможны.

В заключение выражаю благодарность проф. А. В. Аблову за внимание к работе.

Молдавский филиал Академии наук СССР
Институт химии

Поступила
12.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. A, **161**, 220, 1937.
2. М. Е. Дяткина и М. А. Порай-Кошиц, Докл. АН СССР, **125**, 1030, 1959.
3. И. Берсукер, Докл. АН СССР, **132**, 587, 1960.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВОЛНАХ ДВУХ РОДОВ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХСЯ В ГЕЛЯХ

Б. Б. Кудрявцев

Как показывает опыт [1] при гелеобразовании скорость звука в коллоидной системе не претерпевает скачкообразного изменения. Однако гель обладает свойствами твердого тела, и потому распространение в нем упругих волн должно было бы происходить иначе, чем в коллоидном растворе. С целью подтверждения этого было исследовано распространение в некоторых гелях упругих волн низкой частоты.

Скорость распространения звуковых колебаний измерялась по сдвигу фаз между колебаниями электродинамического возбудителя колебаний и пьезоэлектрического приемника, разделенных исследуемым образцом геля. Была измерена скорость распространения звуковых волн с частотами от 150 до 300 *гц* в 10, 15, 20 и 25%-ных гелях желатины. Одновременно в гелях импульсным методом была измерена скорость ультразвука с частотой около 1 *мггц*. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание желатины, %	Скорость звука низкой частоты, *м/сек*	Скорость ультразвука, *м/сек*
0	—	1488
10	1,3	1520
15	2,2	1550
20	3,3	1564
25	4,0	1600

Опыты показывают, что в геле желатины распространяются упругие волны двух родов, отличающиеся скоростями: одни со скоростью, характерной для водных растворов, а вторые со скоростью необычайно низкой, измеряемой несколькими метрами в секунду.

Волны, распространяющиеся с малой скоростью, не могут быть обнаружены ультразвуковыми методами, поскольку с повышением частоты при неизменной скорости длина их волны составляла бы микроны. Возникновение волн, распространяющихся с малой скоростью, может объясняться наличием у геля сетчатого каркаса, образованного переплетенными нитеобразными молекулами желатины. Поскольку подобный каркас напоминает губку, была измерена скорость распространения упругих волн низкой частоты в обычных резиновых губках, содержащих различное количество воды. Результаты одного из этих опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание воды, вес. %	0	22	54	65	72	76
Скорость звука, *м/сек*	11,5	9	7,5	5,9	5,5	4,4

Таким образом, в губке также наблюдается распространение волн с малой скоростью, подобных волнам в гелях. При этом введение воды в поры губки не увеличивает, а значительно снижает скорость звука в сухом образце. Отдельными опытами было показано, что в наполненной водой и погруженной в воду губке ультразвуковые волны распространяются со скоростью, близкой к скорости звука в чистой воде. Поскольку скорость распространения упругих волн в жидкостях и твердых телах непосредственно связана с энергией взаимодействия образующих их частиц [2] и поскольку волны, распространяющиеся в геле с малой скоростью, как показывают описанные опыты, обусловлены молекулярным каркасом геля, постольку исследование особенностей распространения этих волн может явиться ценным способом изучения взаимодействия частиц в молекулярном каркасе геля.

Поступила
21.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ротхардт, Сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», М., вып. 8, 161, 1959.
2. Б. Б. Кудрявцев, Акуст. ж., 2, 39, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

О РАВНОВЕСИИ ИЗОМЕРОВ ДИХЛОРБЕНЗОЛА

(Исправления и дополнения)

И. Н. Годнев и А. С. Свердлин

В нашей статье [1], посвященной расчету равновесия изомеров дихлорбензола мы обнаружили ошибку при учете скрытых теплот парообразования и вычисления ΔH°_{298}.

Ниже сообщаются необходимые исправления и дополнения.

В табл. 1 приведены скрытые теплоты парообразования изомеров дихлорбензола, использованные нами для вычисления ΔH°_{298} рассматриваемых реакций:

$$n\text{-}C_6H_4Cl_2\ (\text{газ}) \rightleftarrows м\text{-}C_6H_4Cl_2\ (\text{газ}), \tag{1}$$

$$n\text{-}C_6H_4Cl_2\ (\text{газ}) \rightleftarrows o\text{-}C_6H_4Cl_2\ (\text{газ}). \tag{2}$$

Эти теплоты были вычислены нами по данным упругости насыщенного пара [2] при помощи уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

Таблица 1

Скрытые теплоты парообразования изомеров дихлорбензола

Интервал давлений, *мм* рт. ст.	Пара-(ж)			Мета-(ж)			Орто-(ж)		
	интервал температ., °C	$t_{ср}$, °C	λ, $\frac{кал}{моль}$	интервал температ., °C	$t_{ср}$, °C	λ, $\frac{кал}{моль}$	интервал температ., °C	$t_{ср}$, °C	λ, $\frac{кал}{моль}$
75,86—57,04	99,41—91,99	96	10387	98,05—90,72	94	10439	104,94—97,66	101	10910
315,52—123,76	141,65—112,66	127	10251	140,49—111,49	126	10191	147,64—118,32	133	10437
760—507,50	174,12—158,52	166	9956	173,00—157,37	165	9886	180,48—164,65	173	10092

Мы имеем для пара изомера

$$H^{\circ}_{298}(\text{газ}) - H^{\circ}_{298}(\text{тв}) = \int_{25}^{52} c_p(\text{тв})\,dt + \lambda_{пл} + \int_{52}^{t} c_p(\text{ж})\,dt + \lambda_{исп} - [H^{\circ}_{т}(\text{газ}) - H^{\circ}_{298}(\text{газ})] = x. \tag{3}$$

Аналогично для *м*- и *о*-изомеров

$$H^{\circ}_{298}(\text{газ}) - H^{\circ}_{298}(\text{ж}) = \int_{25}^{t} c_p(\text{ж})\,dt + \lambda_{исп} - (H^{\circ}_{т} - H^{\circ}_{298}). \tag{4}$$

При вычислении этих выражений были использованы данные Нарбутта [3] по теплоемкости конденсированных изомеров* и скрытой теплоты плавления пара-дихлорбензола.

Комбинируя эти уравнения с данными Хаббарда, Ноултона и Хаффмана [4], мы получим

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{газ})\,(1) = 10120 - 4890 + y - x; \tag{5}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{газ})\,(2) = 10120 - 4200 + z - x, \tag{6}$$

---

* Для средних температур 127 и 166° допущена экстраполяция формул теплоемкости, но она оправдывается постоянством x, y, z.

где через y и z обозначены соответственно разности энтальпий (4) для *м*- и *о*-изомеров дихлорбензола.

Тепловые эффекты ΔH°_{298} реакций (1) и (2) были вычислены три раза (табл. 2), причем была учтена зависимость λ от температуры. Разности энтальпий x, y, z, найденные для разных значений λ с применением разных средних температур, оказались достаточно постоянными (табл. 2).

Таблица 2

Вычисление ΔH°_{298} реакций (1) и (2)

Интервал давлений, *мм* рт. ст.	Пара-		Мета-		Орто-		$\Delta H^{\circ}_{298}(1)$	$\Delta H^{\circ}_{298}(2)$
	температура, °C	x	температура, °C	y	температура, °C	z		
75,86— 57,04	96	15446	94	11244	101	11814	1028	2288
315,52—123,76	127	15713	126	11433	133	11755	950	1962
760 —507,50	166	15675	165	11491	173	11782	1073	2027
						Среднее	1008	2092

Сравнительно небольшое изменение ΔH°_{298} оправдывает предположение о возможности пренебречь изменением энтальпии при переходе от данных при $p < 1$ *атм* к стандартным условиям.

Средние значения ΔH°_{298} следует принять вместо ошибочных значений, указанных в [1]. Из этих данных с учетом энтальпии газообразных веществ [5] получается

$$\Delta H^{\circ}_{0}(1) = 960 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}, \tag{7}$$

$$\Delta H^{\circ}_{0}(2) = 2104 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}. \tag{8}$$

Исправленные значения констант равновесия и состава равновесной смеси приведены в табл. 3.

Таблица 3

T, °K	Константы равновесия		Объемный состав, %		
	k_1	k_2	*п*-	*м*-	*о*-
			изомеры		
298	0,552	0,067	62	34	4
433	0,942	0,199	47	44	9
600	1,274	0,385	38	48	14
800	1,589	0,608	31	50	19

В табл. 3 включены данные для 160° (433°K), при которой равновесный состав жидкой фазы (пара-изомера — 30%, мета — 54% и орто — 16%) был определен экспериментально в работе [6].

Сравнение показывает, что исправленный нами состав газовой фазы не отличается значительно от найденного [6] состава жидкой фазы.

Ивановский
химико-технологический институт

Поступила
18.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Годнев и А. С. Свердлин, Ж. физ. химии, **30**, 1185, 1956.
2. R. R. Dreisbach and S. A. Shrader, Industr. and Engng Chem., **41**, 2879, 1949.
3. J. Narbutt, Z. Elecktrochem., 24, 339, 342, 1918; 25, 51, 57, 1919; 26, 203, 1920; см. также Beilsteins, Handbuch d. ogran. Chemie, Eg. 1, 5, 111, 1930.
4. W. N. Hubbard, J. W. Knowlton, H. M. Huffman, J. Phys. Chem., 58, 396, 1954.
5. И. Н. Годнев и А. С. Свердлин, Ж. физ. химии, **26**, 670, 1950.
6. А. А. Спрысков и Ю. Г. Ерыкалов, Ж. общ. химии, **28**, 1637, 1958; **29**, 2798, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 2

ХРОНИКА

ГОРДОНОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА В США 4—8 ИЮЛЯ 1960 г.

Гордоновские конференции по химии проходят летом в трех арендуемых на каникулярное время уединенных колледжах, расположенных в северной части США. Каждая конференция по отдельной отрасли химии охватывает около 100 участников и продолжается неделю, далее в тех же местах происходят следующие 3 конференции и т. д., так что всего за лето проходит около 36 конференций с участием около 3500—4000 химиков и физиков. Конференция по химии поверхностей в 1960 г. проходила в Меридене (Нью-Хэмпшир), одновременно поблизости, в Нью-Лондоне и Нью-Хэмптоне, происходили конференции по химии полимеров и по радиохимии.

Правилами Гордоновских конференций предусматриваются лекции и краткие сообщения лишь по свежим, еще не опубликованным работам, причем участники дают подписку не ссылаться и не использовать сообщенные на конференции сведения без согласия авторов лекций или выступлений, что способствует обсуждению самых новых результатов и идей.

В день читается не больше 2—3 больших лекций, которые поручаются специалистам как американским, так и специально приглашенным из других стран; так на конференции, в которой мы принимали участие, читали доклады ученые из Англии, Голландии, Канады, СССР, США и Франции. Внутри данной специальности ставятся доклады в разных ее областях, что придает программе разнообразие и способствует сопоставлению разных фактов. Такой порядок показался нам очень удачным: за лето на Гордоновских конференциях могут собраться около 4000 ученых из университетов и из промышленности в соответствии с их специальностями и в непринужденной обстановке встретиться с ведущими учеными в данной области, познакомиться со свежими научными новостями и принять участие в официальных (на заседаниях) и в неофициальных (между заседаниями) дискуссиях, которые всячески стимулируются.

Председатель и вице-председатель конференции выбираются из числа ее участников. На текущей конференции выбираются председатель конференции следующего года, благодаря чему на председателя падают организационные заботы только в течение одного года.

В конференции по химии поверхности 1960 г. приняли участие видные американские ученые Биби, Брунауэр, Цетлемойер, Пирс, Юнг, ван-Олфин, Ульман, О'Конский, Рис, Грэм, Копленд, Фоукс, Гейнс, Гудрич, Кэннон и многие другие, а из других стран Адам (Англия), Овербик (Голландия), Холмс, Дэси, Мэсон, Амберг (Канада), Тер-Манасьян-Сарага (Франция) и другие ученые.

Программа конференции по химии поверхности 1960 г. охватывала вопросы теории взаимодействий адсорбат—адсорбент, адсорбат—адсорбат и адсорбционных равновесий на твердых телах, вопросы химии поверхности, результаты измерений и расчетов теплот и изотерм адсорбции (А. В. Киселев, СССР), теплоемкости адсорбционных систем (Г. И. Березин, СССР), вопросы адсорбции из концентрированных растворов электролитов (Юнг, США), изучение размеров и формы частиц в пленках полимеров различными методами рассеяния света, в частности, рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (Ульман, США), проблема электрической поляризации и ориентации в макромолекулярных пленках (О'Конский, США), электрокинетические явления в коллоидных системах в связи со строением поверхностного слоя (Овербик, Голландия), различные вопросы строения и теории монослоев (Фоукс, США; Гейнс, США; Адам, Англия и Рис, США), термодинамическая теория ионизированных монослоев (Тер-Манасьян-Сарага, Франция), вопросы поведения частиц эмульсий в движущейся жидкости (Мэсон, Канада) и другие экспериментальные и теоретические вопросы адсорбции, строения коллоидов и монослоев. Много новых интересных фактов демонстрировалось в выступлениях.

Лекции, сообщения и официальные дискуссии происходили с 9 до 13 и с 19 до 22—23 часов, а неофициальные дискуссии между отдельными участниками и группами участников продолжались в послеобеденное (а часто и обеденное) время и поздно вечером. Хорошее впечатление производил простой, дружеский тон конференции, сохранявшийся и в моменты самых острых дискуссий. О характере этих дискуссий нам, естественно, легче судить на примере дискуссии по нашим лекциям. Наши лекции были поставлены первыми в первый же день конференции. Они были встречены с большим интересом и обсуждались в течение как утреннего, так и значительной части вечернего заседаний, на заключительной дискуссии в последний день конференции, а также во все дни ее работы между заседаниями. Важнейшими вопросами этих дискуссий были: 1) необходимость и возможность получения адсорбционных свойств различных по химической природе систем в абсолютном количественном выражении, не зависящем

от лаборатории, в которой эти свойства исследуются; 2) роль химии поверхности и химического модифицирования адсорбентов; 3) вопросы статистико-термодинамической теории адсорбционных равновесий и ее обоснования новыми измерениями, например, измерениями теплоемкостей адсорбционных систем и их инфракрасных спектров; 4) вопросы выбора физических констант при теоретическом расчете энергии адсорбционных сил; 5) вопросы усовершенствования методов измерений (в частности, калориметрических), необходимого для работы с малыми поверхностями и при измерениях теплоемкости адсорбционных систем, и 6) вопросы выбора объектов, наиболее благоприятных для теоретического и экспериментального исследования.

В процессе этих дискуссий сообщались дополнительные факты, позволявшие расширить и углубить представления по затрагиваемым вопросам. В этих дискуссиях принимали участие проф. Брунауер, проф. Биби, проф. Цетлемойер, д-р Копленд, проф. Пирс, проф. Холмс, д-р Шеффер, д-р Гейнс, д-р Амберг и другие ученые. Кроме участников конференции для обсуждения с нами некоторых научных вопросов приезжали и другие ученые: д-р Мак-Дональд из лаборатории Дженерал электрик (в которой работал ранее Лэнгмюр) по вопросам спектральных исследований поверхностных соединений и адсорбционных комплексов и д-р Смит, научный руководитель лаборатории Годфри Кэбот (получение и исследование саж) по вопросам теплот адсорбции на графитированных сажах.

В дискуссиях обращалось внимание также на целесообразность постановки совместных работ по созданию и накоплению справочных данных по адсорбционным свойствам твердых тел, по определению абсолютных величин адсорбции и теплот адсорбции на химически и кристаллохимически определенных адсорбентах. Проф. Биби отметил, в частности, что хорошим примером такого научного сотрудничества является продемонстрированная в нашем докладе единая изотерма абсолютных величин адсорбции азота на разных образцах графитированных термических саж, на которой лежат рядом точки, полученные американскими, канадскими и русскими учеными.

Многие американские ученые побывали на Советской Выставке в 1959 г. в Нью-Йорке и подробно ознакомились со стендом «Адсорбция», на котором демонстрировались, в частности, наши новые калориметры для измерения теплот адсорбции и теплоемкостей адсорбционных систем; это послужило стимулом для ценной дискуссии и по вопросам методики калориметрических измерений в области адсорбции.

Отношение к советским ученым со стороны организаторов и участников конференции было хорошим, тон дискуссий — дружеским. К сожалению, из-за недостатка времени мы были лишены возможности воспользоваться приглашениями ряда американских ученых, работающих в той же области, что и мы, посетить их лаборатории. В этой связи высказывалось пожелание расширить контакты между учеными, работающими в области химии поверхности, в рамках имеющегося соглашения о культурном обмене между СССР и США.

В целом следует отметить, что участие в конференции и проведенные дискуссии позволили нам составить лучшее представление об основных направлениях и уровне научной работы в США в области химии поверхности. Хорошее впечатление производит разнообразие и высокое качество выпускаемых промышленностью и применяемых в лабораторных исследованиях адсорбентов, высокий уровень экспериментальной работы (например, калориметрические работы по теплотам адсорбции проф. Биби, работы лаборатории проф. Брунауэра по определению поверхностной энергии твердых тел, спектральные исследования поверхностных соединений и адсорбции д-ра Мак-Дональда, электронномикроскопические исследования монослоев д-ра Риса и др.). Однако у нас создалось впечатление, что работы отдельных лабораторий в США ведутся, пожалуй, уж слишком специализированно, что, как нам показалось, мешает комплексному использованию различных физических и химических методов для решения одной общей проблемы.

По некоторым вопросам теории и эксперимента в области химии поверхности работы в СССР находятся на близком, иногда и на более высоком уровне, в частности, это касается комплексного, многостороннего изучения проблем поверхностных соединений и адсорбции разными теоретическими и экспериментальными методами. Нам следует усилить работы по химии поверхности, по синтезу новых адсорбентов и их геометрическому и химическому модифицированию, по теории адсорбционных сил, по статистической термодинамике адсорбционных равновесий, по развитию новых экспериментальных методов изучения теплот адсорбции и теплоемкостей адсорбционных систем в широком интервале температур и заполнений, особенно для малых поверхностей, по исследованию адсорбции из растворов, по развитию инфракрасной спектроскопии адсорбционных комплексов и поверхностных соединений, по новым физическим, изотопнообменным и химическим методам анализа этих соединений и исследования их состояния. У нас отстают работы по электронномикроскопическому исследованию адсорбентов. Поэтому нам весьма важно все время уделять основное внимание, во-первых, перевооружению лабораторий, занимающихся исследованиями химии поверхности, новым оборудованием (новые калориметры, новые спектрометры, новые физические, в частности, магнитные, методы исследования, химические и изотопнообменные методы анализа, новое оборудование по газовой хроматографии) и, во-вторых, развитию исследований первоочередных вопросов химии поверхностей и теории адсорбции.

А. В. Киселев

СОДЕРЖАНИЕ

А. В. Киселев. Энергия взаимодействий адсорбат—адсорбент и адсорбат—адсорбат в монослоях на поверхностях твердых тел 233

П. П. Шорыгин, В. П. Рошупкин, В. А. Петухов и З. С. Егорова. Влияние заместителей на свойства молекул, содержащих систему сопряженных π-связей 258

А. А. Аршинов и И. М. Востриков. Исследование ионизации пламен электродным методом 269

С. С. Кабалкина. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры мочевины и тиомочевины при высоком давлении 276

В. А. Полторак. Кинетика крекинга пропана в присутствии добавок кислорода. II. 284

В. Н. Никулин и П. В. Замурагин. Влияние структуры и кристаллографической характеристики электродов на электровосстановление пировиноградной кислоты 287

А. А. Шидловский и К. В. Валкина. Теплота образования йодата и бихромата натрия и хлороплатината аммония 294

Т. А. Поспелова, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин. Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. I. 298

Ф. И. Дубовицкий, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и А. Г. Мержанов. Термическое разложение тетрила при различных m/V 306

В. Б. Лазарев и П. П. Пугачевич. О предельной поверхностной активности в тройных растворах 314

В. С. Юнгман. Учет центробежного растяжения молекул типа симметричного волчка при вычислении термодинамических функций 319

А. С. Железняк. Исследование азеотропизма в бинарных системах, образуемых низкомолекулярными органическими одноосновными кислотами с водой 322

Э. Л. Нагаев. Хемосорбция на не вполне полярных кристаллах 327

В. И. Малкин. О зависимости относительной подвижности катионов от соотношения их координационных чисел в трехкомпонентных силикатных расплавах 336

Л. Д. Юшина, С. Ф. Пальгуев и С. В. Карпачев. Исследование электрохимических цепей с твердыми электролитами. I. 342

А. И. Фаличева и Р. И. Цыфанова. Исследование скорости анодного растворения никеля в азотной кислоте 350

В. И. Зыков. Исследование влияния некоторых поверхностноактивных органических катионов на кинетику восстановления JO_3^- аниона на ртутном капельном электроде 355

Т. Я. Косолапова и Г. В. Самсонов. Кинетика окисления карбидов хрома 363

Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. I. 367

А. С. Баберкин. О порядке устойчивости твердых нитратов к действию излучения 373

О. В. Нестеров и В. Б. Евдокимов. Изучение дисперсности катализаторов термомагнитным методом 376

Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Анодное растворение кремния в плавиковой кислоте 384

В. А. Полуэктов, С. Я. Пшежецкий и В. М. Чередниченко. Критические условия воспламенения бутана с кислородом и влияние на них поверхности 389

Г. А. Емельяненко. О влиянии температуры на скорость электроосаждения цинка из сернокислых растворов 393

М. С. Кистенева. Об окраске азометиновых красителей производных оксиндола 401

Гао Цай-шэн и Я. П. Гохштейн. Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии уранил-иона в водных растворах HCl различной концентрации 404

Ю. В. Филиппов и Ю. М. Емельянов. Электросинтез озона. I. 407

О. К. Скарре и М. О. Терешкевич. Изучение влияния природы катиона на подвижность атомов кислорода в анионе в водных растворах. II. 416
М. Е. Простаков, А. И. Левин и В. П. Кочергин. Исследование анодного поведения цинка и олова в щелочных электролитах . . 420
К. К. Андреев, А. П. Глазкова и И. А. Терешкин. К вопросу о влиянии давления на горение жидких взрывчатых веществ . 426
М. М. Местечкин. О связи значений параметров в стандартном методе ЛКАО, определяемых из различных данных 431
С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова и Ф. Д. Алашев. Полярографическое поведение анабазина. 435
Е. Т. Денисов и В. В. Харитонов. Механизм жидкофазного окисления циклогексанола 444
Р. М. Флид и О. Н. Темкин. Кинетика и механизм каталитических превращений ацетилена. V 452

Методы и техника физико-химического исследования

Я. В. Мирский и М. Г. Митрофанов. Разделение углеводородных смесей при помощи молекулярного сита 460
Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин и В. Л. Шляпинтох. Установка для измерения слабых световых потоков 461

Дискуссия

Г. Л. Натансон и Е. Н. Ушакова. Критика некоторых работ по теории фильтрации аэрозолей 463
Л. В. Радушкевич. К вопросу о современном состоянии теории фильтрации аэрозолей (ответ на критические замечания в статье Г. Л. Натансона и Е. Н. Ушаковой) 467
И. Б. Берсукер. О невозможности нового типа изомерии, основанного на внутренней конфигурационной асимметрии в комплексных соединениях 471

Письма в редакцию

Б. Б. Кудрявцев. О волнах двух родов, распространяющихся в гелях 473
И. Н. Годнев и А. С. Свердлин. О равновесии изомеров дихлорбензола 474

Хроника

А. В. Киселев. Гордоновская конференция по химии поверхностей раздела в США 4—8 июля 1960 года 476

CONTENTS

A. V. Kiselev. Monolayer Adsorbate—Adsorbent and Adsorbate—Adsorbate Interaction Energies on the Surfaces of Solids 233

P. P. Shorygin and Z. S. Egorova. Effect of Substituents on the Properties of Para Derivatives of Benzene 258
A. A. Arshinov, I. M. Vostrikov. Investigation of Flame Ionization by the Electrode Method 269
S. S. Kabalkina. X-Ray Investigation of the Crystalline Structure of Urea and Thiourea at High Pressures 276
B. A. Poltorak. Cracking Kinetics of Propane in the Presence of Oxygen Additions. II 284
V. N. Nikulin, P. V. Zamuragin. Effect of the Structure and Crystallographic Characteristics of the Electrodes in the Electrodeposition of Pyruvic Acid 287
A. A. Shidlovskiĭ, K. V. Valkina. Heats of Formation of Sodium Iodate and Dichromate and of Ammonium Chloroplatinate 294
T. A. Pospelova, N. I. Kobozev, E. N. Eremin. Palladium Catalyzed Synthesis of Hydrogen Peroxide from the Elements. I 298
F. I. Dubovitskiĭ, V. A. Strunin, G. V. Manelis, A. G. Merzhanov. Thermal Decomposition of Tetryl at Varying m/v Values 306
V. B. Lazarev, P. P. Pugachevich. On the Limiting Surface Activity of Ternary Solutions 314
V. S. Jungman. Correction for the Centrifugal Stretching of Symmetrical Rotator Type Molecules in Calculation of Thermodynamical Functions 319

A. S. Zheleznyak, A. I. Levin. Azeotropy in Binary Systems of Low Molecular Monobasic Organic Acids and Water 322
E. L. Nagaev. Chemisorption of Molecules on Not Quite Polar Crystals . . . 327
V. I. Malkin. Dependence of the Relative Mobilities of Cations on Their Coordinate Number Ratios in Silicate Melts 336
L. D. Yushina, S. F. Pal'guev, S. V. Karpachev. Studies on Electrochemical Cells with Solid Electrolytes. I. 342
A. I. Falicheva, R. I. Tsyfanova. Anodic Solution Rate of Nickel in Nitric Acid 350
V. I. Zykov. Effect of Certain Surface Active Organic Cations on the Reduction Kinetics of the IO_3^- Ion on a Dropping Mercury Electrode 355
T. Ya. Kosolapova, G. V. Samsonov. Kinetics of the Oxidation of Chromium Carbides 363
N. D. Tomashov, Yu. N. Mikhailovskaya, V. V. Leonov. Mechanism of the Electrochemical Corrosion of Metals under Insulation Coatings. I 367
A. S. Baberkin. Concerning the Order of Radiation of Stability Solid Nitrates 373
O. V. Nesterov, B. V. Evdokimov. Magnetochemistry of Active Centers 376
E. A. Efimov, I. G. Erusalimchik. Anodic Solution of Silicon in Hydrofluoric Acid 384
A. Poluektov, S. Ya. Pshezhetskiĭ, V. M. Cherednichenko. Critical Conditions of Inflammability of Butane with Oxygen and the Effect of Surface upon Them 389
G. A. Emel'yanenko. Effect of Temperature on the Rate of Electrodeposition of Zinc from Sulfate Solutions 393
M. S. Kisteneva. The Color of Substituted Oxindol Azomethine Dyes . . . 401
Gao Tsai-shen, Ya. P. Gokhshtein. Diffusion of Electrolytes and the Polarographic Method. Diffusion Coefficients of the Uranyl Ion in Aqueous HCl Solutions of Various Concentration 404
Yu. V. Filippov, Yu. M. Emel'yanov. Electrosynthesis of Ozone. I 407
D. K. Skarre, M. O. Tereshkevich. Studies on the Effect of the Cation. Species on the Mobility of the Oxygen Atom in Anions in Aqueous Solutions. II. 416
M. E. Prostakov, A. I. Levin, V. P. Kochergin. Anodic Behavior of Tin and Zinc in Alkaline Electrolytes 420
K. K. Andreev, A. P. Glazkova, I. A. Tereshkin. Effect of Pressure on the Burning of Liquid Explosives 426
M. M. Mestechkin. Relation between the Parameters of the Simple LCAO Theory Determined from Data of Different Sources 431
S. G. Mairanovskii, N. V. Noeva, F. D. Alashev. Polarographic Behavior of Anabasine 435
E. T. Denisov, V. V. Kharitonov. Mechanism of the Liquid Phase Oxidation of Cyclohexanol 444
R. M. Flid, O. N. Temkin. Kinetics and Mechanism of Conversion of Acetylene. V. 452

Experimental Methods and Apparatus

Ya. V. Mirskii, M. G. Mitrofanov. Separation of Hydrocarbon Mixtures with the Aid of Molecular Sieves 460
P. F. Vasil'ev, O. N. Karpukhin, V. L. Shlyapintokh. Arrangement for Measuring Weak Light Fluxes 461

Discussion

G. L. Natanson, E. N. Ushakova. Criticism of Some Works on Aerosol Filtration Theory 463
L. V. Radushkevich. Concerning the Present State of the Theory of Aerosol Filtration (Reply to the Critical Remarks of G. L. Natanson and E. N. Ushakova) 467
I. B. Bersuker. The Impossibility of a New Type of Isomerism Based on the Internal Configuration Asymmetry of Complex Compounds 471

Letters to the Editor

B. B. Kudryavtsev. On Two Kinds of Waves Propagated in Gels . . . 473
I. N. Godnev, A. S. Sverdlin. Isomer Equilibrium of Dichlorobenzenes 474

Miscellany

A. V. Kiselev. The Gordon Meeting on Interfacial Chemistry in the USA, 4—8 July, 1960 476